

BEST AVAILABLE COPY

[Extract Translation of Korean Patent Laid-open No. 1999-0067563]

The present invention provides a liquid jet ink that is advantageous in a distribution stability, and also has an improved ink jet characteristic and an image fusing ability. In a jet ink which is formed by distributing a colored corpuscle (d) to a liquid medium, the colored corpuscle (d) being formed by covering a coating forming resin (b) having a carboxyl group on a pigment corpuscle (a), the ink jet is characterized in that (1) the colored corpuscle (d) has a tertiary carboxyl group formed a surface thereof and has a volume average particle diameter of below $0.5\mu\text{m}$, and (2) the rate of increase of the volume average particle diameter of the colored corpuscle (d) among the re-distribution liquid of dry ink is below 50%.

특 1999-0067563

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

B2D 11/00

B01J 13/02

B01D 67/20

(11) 공개번호 특1999-0067563

(43) 공개일자 1999년06월25일

(21) 출원번호	10-1998-0703586	(87) 국제공개번호	WO 1998/11170
(22) 출원일자	1998년 05월 13일	(87) 국제공개일자	1998년 03월 19일
분류문제출일자	1998년 05월 13일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/03211		
(86) 국제출원출원일자	1997년 09월 11일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 중국 대한민국		
(30) 우선권 주장	96-243161 1996년 09월 13일 일본(JP) 97-103145 1997년 04월 21일 일본(JP) 97-103145 1997년 04월 21일 일본(JP)		
(71) 출원인	다이닛폰 잉크 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 가와무라 시게구니 일본국 도쿄도 미타바시구 사카시타 3초메 39번 58고		
(72) 발명자	다바야시 미사오 일본국 사이타마현 구키시 혼초 6-2-15 가와이 가즈나리 일본국 사이타마현 기타아다치군 이나마치 고토부키 3-78-308 이노우에 사다히로 일본국 사이타마현 도다시 비조기 8-16-15-101 도미 리츠코 일본국 사이타마현 마게오시 마게오우라 1089-206 오사와 노리예 일본국 사이타마현 기타아다치군 이나마치 오아자고바리우치쥬쿠 1897 김연수, 이철수		
(74) 대리인	김연수, 이철수		

심사청구 : 없음

(54) 제트잉크 및 제트잉크용 착색 미립자 분산액의 제조방법

요약

본 발명은 분산안정성이 뛰어나고, 또한 잉크젯 분사특성, 피기록체로서의 화상·고해상도에 뛰어난 수성 제트잉크를 제공한다. 상기 잉크젯은 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 이루어진 착색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산하여 이루어진 제트잉크에 있어서, (1) 상기 착색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, 0.5 μ m 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경 증가율"이 50% 이하인 것을 특징으로 한다.

명세서

기술분야

본 발명은 제트잉크 및 제트잉크용 착색 미립자 분산액의 제조방법에 관한 것으로, 특히 착색 마이크로 캡슐 분산액 수성 제트잉크에 관한 것이다.

배경기술

잉크젯 기록용 잉크는 대별하면 유성 잉크와 수성 잉크로서 두 종류가 있지만, 유성 잉크는 악취·독성의 관점에서 문제가 있기 때문에, 수성 잉크가 현재 주류로 되고 있다.

그렇지만, 종래의 수성 잉크의 대부분은 착색제로서 수용성 염료를 사용하기 때문에 내수성이나 내광성이 나쁜 결점을 갖고 있었다. 또한, 염료가 분자 레벨로 용해되어 있기 때문에, 오프셋에서 일반적으로 사용하고 있는 복사용지 등의 소위 보통지에 인쇄하면 "페더링(feathering)"이라고 불리는 수염형 불리딩

(bleeding)이 생겨 현저한 인쇄 품질의 저하를 초래한다.

상기 결점을 해결하기 위해, 소위 수성 안료 잉크가 종래에 여러가지 제안되어 있고, 예컨대 바인더 및 분산제로서 수용성 수지를 사용하여 카본 블랙이나 수용성 수지 중에 분산된 유기안료를 함유하는 잉크나 폴리머 리액스, 및 마이크로캡슐로서 착색제를 내포하는 수지분산형 잉크가 제안되어 있다.

제트 프린터를 수성 안료 잉크로서, 되도록이면 미립자로 분산된 착색제 입자가 요구되고, 구체적인 수지 용해형 수성 잉크의 예로서, 일본국 특허 제 251 2861호의 공보에는 (1) 안료와 폴리머 분산제를 트윈 롤 밀링장치에 혼합하고; (2) 밀링하여 안료와 폴리머 분산제와의 분산체를 얻으며, (3) 이 안료 분산체를 수성 매체 중에 분산시키는 공정으로 이루어진 개량된 특성을 갖는 수성 안료가 혼합된 잉크제트 용 잉크의 조정방법이 개시되어 있고, 특허평 3-153775호의 공보에는 (a) 안료와 카복시 그룹 함유 폴리 마크릴레이트계 수지를 함유하는 고체안료 혼합물, b) 물로 희석가능한 유기용매, c) 습윤제 및 d) 물을 함유하는 잉크제트 인쇄용 수성 잉크 조성물이 제안되어 있다.

그러나, 이들 기술은 안료의 미립자화에는 유효하지만, 용해되어 있는 분산제 수지의 영향으로, 잉크의 수분증발에 따라 노즐 부근의 잉크 점도 상승에 의한 이상 분사나, 최악의 경우에는 제트 노즐이 막히고, 인쇄물의 내수성이 현저히 저하된다.

일반적으로, 수지 분산형 수성 잉크는 잉크의 수분증발에 따르는 점도상승은 비교적 적고, 또한 내수성이 우수하다는 이점이 있다. 구체적으로는, 특허소 58-45272호의 공보에는 염료를 함유한 우레탄 폴리머 리액스를 포함하는 잉크 조성물, 특허소 62-95366호의 공보에는 수용용성 유기용매 중에 폴리머와 유성염료를 용해하여, 계면활성제를 포함하는 수용액과 혼합하여 유화시킨 후에 용매를 증발시켜 폴리머 입자 중에 내포된 염료를 포함하는 잉크가 제안되어 있으며, 특허소 62-254833호의 공보에는 캡슐화시의 유기용매와 물 사이의 계면장력을 10 다인 이하로 감소시키는 착색제 수성 현탁액의 제조법이 제안되어 있고, 특허평 1-170672호의 공보에는 마이크로캡슐화한 색소를 함유하는 기록용 종이 제안되어 있지만, 그것들로 얻어진 착색 수지 분산물의 분산 안정성은 반드시 충분해야 할 필요는 없고, 또한 캡슐화시에 사용되는 계면 활성제의 영향으로 거품이 크게 일기 때문에, 잉크제트의 분사특성이 반드시 충분해야 할 필요는 없다.

특개평 3-240586호의 공보에는 분산매 중에 분산되어 있는 입자표면이 분산매에 의해 평유하는 수지로 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 화상합성재료가 제안되어 있지만, 실온부근에서 물-결의 상전이가 일어나기 쉽고, 또한 입자의 분산안정성도 좋지 않으므로 종종 분사 이상을 일으키기 쉽다.

특개평 5-247370호의 공보에는 안료 및 수지를 포함하는 화상 기록용 착색 조성물에 있어서, 안료가 분산매에 대하여 실질적으로 불용성이고 또한 극성기를 갖는 경화 중합체의 박막의 형태로 피복되는 것을 특징으로 하는 화상 기록용 착색 조성물이 제안되어 있지만, 상기 조성물은 안료자체로 자기 분산성 및 기록체에 대한 고착능력이 부족하기 때문에, 분산제 및 고착제로서의 수지가 필수적이고, 그 때문에 경화 중합체로 피복되어 있지 않은 안료와 비교하여 분산안정성은 우수하지만, 잉크제트로서의 분사안정성이 부족하여, 내수성이 저하되는 결점은 개선되지 않았다.

또한, 특허평 2-255875호의 공보에는 안료, 수용성 수지, 수용성 유기용매 및 물을 포함하는 잉크제트 기록용 수성 잉크에 있어서, 수용성 수지가 안료의 표면에 비교적 약한 결합력으로 고착한 "수지흡착안료 입자"가 수성 매체 중에 분산하며, 그 수성 매체 중에서 안료 입자에 흡착하지 않고 상기 잉크 중에 수용성 수지가 2 중량% 이하가 되게 용해한 것이 기재되어 있다.

그러나, 상기 수용성 수지를 안료표면에 흡착시키는 방법에서는 안료 표면과 흡착수지의 고착정도가 여전히 불충분하고, 이렇게 해서 얻어지는 "수지흡착안료입자"의 수성 매체 중에서의 보다 고도의 분산안정성은 기대할 수 없다.

또한, 이와 같은 "수지흡착안료입자"를 사용하면, 가령 안료에 흡착하지 않고 상기 잉크 중에 용해되어 있는 수용성 수지의 양을 2 중량% 이하로 하더라도, 우수한 잉크제트 분사특성과 우수한 기록매체로의 고착성을 갖는 잉크를 기대할 수 없을 것이다.

본 발명의 목적은 미립자로 분산안정성이 우수하고, 잉크제트 분사특성과 피기록매체로의 캡슐 입자의 고착성이 우수한 착색 마이크로캡슐 분산형 수성 제트잉크를 제공하는데 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해, 연구조사를 거듭한 결과, 안료 미립자에 수지를 흡착시키는 것이 아니라 피복하고, 안료 미립자가 수지로 피복된 특정 입경을 갖는 착색 미립자(이하, 이러한 입자를 중중 착색 마이크로캡슐이라고 한다.)를 사용하여, 보다 잉크 중에서의 분산안정성이 향상될 수 있고, 또한 그 착색 미립자가 분산되어 있는 잉크의 액체 매체를 처음에 제거하여 건조시키고 나서, 다시 액체 매체에 분산할 때, 그 건조로 액체 매체 중에 분산되어 있는 착색 미립자의 입경이 변화하지 않게 하는 것이 분산안정성에 효과적이라는 것을 알아냈다.

본 발명자들은 제트 잉크 조성물 중에서 안료 입자가 피복되지 않은 용해된 유리 피막형성성 수지성분용, 잉크제트 분사안정성에 영향을 미치지 하지 않고, 또한, 피기록매체로의 캡슐 입자의 고착성을 확보하는 특정량 범위로 한정함으로써, 상기 목적을 달성하기에 이르렀다.

보다 구체적으로는, 본 발명에 있어서 수용성 수지가 안료 표면에 비교적 약한 결합력으로 고착된 "수지 흡착안료입자" 대신에, 안료 입자를 자기 수분산성을 지닌 피막형성성 수지로 피복함으로써, 흡착보다도 더욱 고도의 고착정도의 "착색 마이크로캡슐"을 형성하므로, 수성 매체에서의 보다 고도의 안료 성분의 분산안정성을 달성할 수 있음을 알아냈다.

또한, "착색 마이크로캡슐"이 수성 매체에 분산된 수성 제트잉크 조성물로서, 안료 입자에 흡착하지 않고 상기 잉크 중에 용해하고 있는 수용성 유리 수지의 양을 2 중량% 이하로 하면, "수지흡착안료입자"를 사용하는 경우보다, 잉크제트분사특성과 피기록매체로의 고착성이 우수하다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은 다음 발명을 제공한다.

안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 형성된 학색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산되어 이루어진 제트잉크에 있어서,

(1) 상기 학색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, 또한 0.5 μ m 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) "원잉크를 건조하여 얻은 건조 잉크를 분산액 중에 재분산할 때의 학색 미립자(d)의 체적평균입경의 증가율"이 50이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크이다.

상기에 있어서, 수성 매체 중에 용해된 피막형성성 수지(b)의 양이 잉크 중량에 대하여 2% 이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크이다.

상기에 있어서, "건조 잉크의 재분산액 중의 학색 미립자 입경의 도수분포"에 있어서의 표준편차값이 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크이다.

상기에 있어서, 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)가 50~180의 산가를 갖고, 카르복실기 중 그 일부 또는 전부가 유기아민 화합물에 의해 사차 암모늄염으로 전환되는 것을 특징으로 하는 제트잉크이다.

(1) (i) 안료와 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)를 혼련하여 된 학색 화합물(V), (ii) 물과, 피막형성성 수지(b)를 용해할 수 있는 유기용매(e)로 이루어진 수성 매체(W), (iii) 염기성 화합물(c)을 균일하게 혼합하는 단계,

(2) 안료 미립자(a)가 사차 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되고, 그 피복표면에 사차 카르복실기를 갖는 학색 미립자(d)가 수성 매체(W)에 분산되어 있는 학색 미립자의 분산액(X)를 제조하는 단계 및

(3) 분산액(X)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제트잉크용 학색 미립자 분산액의 제조방법을 제공한다.

상기 방법은 학색 미립자 분산액(X)에 피막형성성 수지(b)의 빈(poor)용매를 가하여, 학색 미립자 분산액(X)의 수성매체 중에 용해된 피막형성성 수지(b)를 학색 미립자(d)의 표면에 석출시켜, 분산액(X)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 것을 특징으로 한다.

본 명세서에서 사용하는 "건조 잉크를 분산액 중에 재분산할 때의 학색 미립자(d)의 체적평균입경의 증가율"의 용어는 하기식을 의미한다.

$$[(S2 / S1) - 1] \times 100$$

상기식에서, S2 및 S1의 정의는 각각 다음과 같다. 즉, 구멍(직경 14~16 mm, 최심부 깊이 0.4~0.8 mm)을 표면상에 형성한 슬라이드 글래스 또는 소형 페트리 접시(직경이 14~16 mm이고, 높이가 10~15 mm인 원통형 접시)에 제트잉크 10 μ l를 넣어, 이것을 온도 25 $^{\circ}$ C, 상대습도 20%의 분위기하에서 7일간 방치하여 잉크를 건조시켜, 그 후 상기 구멍내에 존재하는 건조한 잉크를 순수 10 μ l에 재분산시킨다(1000 배로 희석된다.). 그 희석된 재분산액(이하, 단지 "건조 잉크의 재분산액"이라 한다) 중에 함유되는 학색 미립자(d)의 체적평균입경을 측정하며, 그 측정치를 S2로 한다. 한편, 불행크로서, 상기 제트잉크와 동일한 잉크 10 μ l를 순수 10 μ l로 직접 희석한다(1000 배로 희석된다.). 그 희석액 중에 함유되는 학색 미립자(d)의 체적평균입경을 측정하며, 그 측정치를 S1로 한다.

이들 학색 미립자(d)의 체적평균입경의 측정에는 공지된 장치가 사용될 수 있지만, 본 발명에 있어서는 리드 앤 노오스립 컴퍼니(Leads and Northrup Co.) 제창처로서, 마이크로트랙 울트라파인 파티클 어널리저(Micrtac Ultrafine Particle Analyzer)를 사용하는 것이 바람직하다.

본 명세서에서 사용되는 용어 "건조 잉크의 재분산액 중의 학색 미립자(d)의 입경 도수분포"는 이미 정의한 "건조 잉크의 재분산액" 중의 학색 미립자(d)의 입경 도수분포, 바람직하게는 체적입경도수분포가 쓰인다.

본 발명에 있어서, 학색 미립자(d)는 "마이크로캡슐 입자", "학색 마이크로캡슐", 또는 단지 마이크로캡슐이라고 불리는 경우가 있다.

본 발명에서는 단위계로서 SI 단위계를 사용하고, 중량은 질량으로 나타낸다.

잉크제트 프린터를 제트잉크로서 안료를 사용한 잉크를 안정하게 사용하기 위해서는, 잉크가 노즐 단면에서 건조함으로써 생기는 노즐 막힘 문제를 해소해야 한다. 수용성 수지를 안료 분산제로서 사용하여, 골학에 의해 안료 미립자의 분산액을 안정화시키는 수법에 의해 얻은 종래의 잉크는 수분 증발에 따라 안료 미립자끼리의 응집이 생기기 쉽다. 일단 안료 미립자의 응집이 생기면, 물이나 동일한 잉크를 가하여도 습윤시키더라도, 두번 다시 재분산할 수 있지 않게 되어, 결과적으로 잉크제트 노즐막힘이 생긴다. 잉크의 액체 매체를 증발시킨 후에, 동일한 액체 매체에 다시 분산된 분산액(재분산액)을 조제하였을 때에, 안료 미립자 또는 학색 미립자가 원래 잉크와 동일한 레벨로 분산하는지의 여부는 노즐 막힘의 어려움의 척도일 것이다.

학색 미립자의 응집상태의 평가방법으로는 입경의 시간 경과에 따른 증가율을 측정하는 것으로, 예컨대 평균입경, 메디안(50% 입경), 조분자 부분의 중량(예컨대 90% 입경) 등을 볼 수 있다. 본 발명자들은 그 중에서도, 평균입경, 특히 체적평균입경이 제트잉크에 의한 노즐 막힘과 가장 밀접한 상관관계를 반영한다는 것을 알아냈다.

본 발명의 제트잉크는 그 분산매인 수성 매체 중에 분산상태로 되어 존재한다. "안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 형성된 학색 미립자(d)"의 체적평균입경이 0.5 μ m 이하, 바람직하게는 0.1~0.3 μ m의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제트잉크는 "건조 잉크의 재분산액 중의 학색 미립자(d)의 체적평균입경의 증가율"이 50 이하인 것을 말한다. 증가율이 40 이하인 제트잉크를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 20 이하

인 것이 성능면에서도 가장 바람직하다.

상기 두 시현을 행할 때에 각 잉크는 동일 용기로부터 샘플링하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 잉크를 사용할 때에 처음에 용기를 개봉하며, 즉시 잉크 샘플을 샘플링하고 잉크의 착색 미립자(d)의 체적평균입경을, 예컨대 불형크인 상기 S1으로 할 수 있다. 체적평균입경은 S2의 경우에서도 S1의 경우에서도, 어느 것이나 0.3 μ m 이하인 것이 바람직하다.

"건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경 도수분포"에 있어서는, 체적입경의 표준편차(sd)는 0.15 이하, 특히 0.1 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 S1의 조도수분포의 표준편차가 상기 S2와 동일한 것이 바람직하다.

일반적으로, 잉크는 본 발명의 것에 제한되지 않고, 예컨대, "안료를 분산매에 용해하지 않은 피막형성성 수지로 피복한 착색 마이크로 캡슐", "피막형성성 수지로 피복되어 있지 않고 분산매에 용해하지 않은 우리 안료 입자", "안료를 피복하지 않고 분산매에 용해하지 않은 우리 피막형성성 수지분산입자", "분산매에 용해된 피막형성성 수지", 및 분산매, 필요에 따라 건조방지제 또는 점착제 등의 첨가제로 구성된다.

상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명에서는 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복된 착색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산하여 이루어지는 제트잉크에 있어서, (1) 상기 제트잉크는 상기 착색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, 또한 0.5 μ m 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경의 증가율"이 50% 이하로 제한된다.

본 발명에 있어서는, 보다 구체적인 수단으로서, 상기 잉크 구성에 있어서 분산매인 수성 매체에 용해되는 우리 피막형성성 수지가 존재하지 않게 하거나 또는 허용범위내로 한정하는 것이 효과적이다.

바람직하게는, 분산매인 수성 매체에는, 용해되는 피막형성성 수지의 양을 가능한 한 적게 하는 것이 바람직하고, 그 양은 잉크 중량에 대하여 2 중량% 이하로 한정한다.

그러나, 전체 피막형성성 수지 중 잉크에 용해하는 우리 수지 성분을 0.1 중량% 미만으로 하는 것은 비교적 어렵고, 이 양을 0.1 중량% 미만으로 하는 경우에는, 잉크 기록지에 인쇄할 때에 기록지 표면 상에 형성되는 잉크층 중의 마이크로캡슐 입자의 기록지에 대한 고착능력이나 마이크로캡슐 입자끼리의 결합력이 부족하여, 그 결과, 인쇄물의 마찰 등의 내구성이 떨어지는 결점이 발생되기 쉬운 것으로 추정된다.

이에 반하여, 피막형성성 수지 중 잉크에 용해하는 우리 수지 성분이 2 중량%를 넘으면, 잉크가 기록지에 인쇄할 때에, 기록지 표면 상에 형성되는 잉크층 중의 마이크로캡슐 입자의 기록지에 대한 고착능력이나 마이크로캡슐 입자끼리의 결합력은 증대하지만, 용해된 피막형성성 수지가 기록지 상에서 불용화하기까지의 시간, 즉 인쇄직후의 내수성이 발현되기까지의 시간이 길어지는 결점이 있고, 또한 피막형성성 수지는 고분자 분산제 등의 수용성 수지와 비교하여 노출 단계에서의 수분 증발에 따르는 막힘이 더욱 생기고, 잉크제트 분사안정성에 결점이 생기기 쉽다.

피막형성성 수지 중 잉크에 용해하는 수지성분을 0.1~2 중량%, 보다 바람직하게는 0.1~1 중량%로 조절함으로써, 잉크가 기록지에 인쇄할 때에 기록지 표면상에 형성되는 잉크층 중 마이크로캡슐 입자의 기록지에 대한 고착능력이나 마이크로캡슐 입자끼리의 결합력이 증대되지만, 인쇄물의 마찰 등의 내구성이 향상됨과 동시에, 노출 단계에서의 수분증발에 따르는 막힘도 줄어들므로, 잉크제트 분사안정성이 크게 향상된다.

본 명세서에 있어서, 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분은 잉크 중에 포함되는 절대량과 함유율로 나타낸다(이하, 절대함유율이라 한다).

본 발명에 있어서, "수성 매체"란 물 만이나 물을 주성분으로서 필요에 따라 유기용매 또는 다른 첨가제를 포함하는 매체를 말한다. 본 발명에 있어서는, 잉크의 분산매인 수성매체로서, 피막형성성 수지를 거의 용해하지 않도록, 화학조성 및 구성성분의 질량비를 통틀어 선택하는 것이 바람직하다.

피막형성성 수지는 피막을 형성하는 수지이면, 천연수지나 합성수지에 한정되지 않고 여러가지 피막형성성 수지가 사용될 수 있는데, 예컨대 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지를 들 수 있다. 상기 수지는 섬온에서 가교하고 있지만 위에 약히 비가교상태가 되는 가역적 가교성을 지닌 것이어도 좋다.

마이오노머(Ionomer) 수지 등의 수지는 이러한 가역적 가교성을 나타낸다.

그러나, 피막형성성 수지는 선상으로 실질적으로 열가소성을 나타내는 피막형성성 수지가 바람직하고, 열의존성을 나타내지 않는 영구적으로 가교되어 있는 것은 바람직하지 못하다.

그렇지만, 착색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 안정하게 분산시키기 위해서는, 피막형성성 수지는 고도의 친수성을 지녀야 하며, 그 때문에 종종 다량의 피막형성성 수지가 잉크 중에 용해된다. 이 경우, 용해되어 있는 수지는 마이크로캡슐을 피복하는 수지층으로 얽히거나 입자 사이에 가교가 형성되어 장기 보관시에 마이크로캡슐의 용진을 촉진할 수 있다. 또한 잉크제트 기록을 행한 경우에는, 노출단계에서의 수분 증발에 따르는 잉크의 점도상승이나 노출 주변에서의 잉크 농축물의 부착에 의해 분사이상을 일으키기 쉽다.

상기 분사이상으로는 잉크의 배움이상이나 노출막힘 등이 있다.

한편, 피막형성성 수지의 친수성이 낮은 경우에는 안료를 피막형성성 수지로 피복한 착색 마이크로 캡슐의 수성 매체 중에서의 분산안정성은 보다 낮게 된다. 그리하여, 피막형성성 수지의 수성매체에서의 용해율 최소화하여, 상기 수성 매체 중에서의 안정한 분산을 가능하게 하는 것이 바람직하다.

착색 마이크로 캡슐을 수성 매체 중에 안정하게 분산시키기 위해서는, 예컨대 계면활성제나 분산제와 함께 원래 친수성을 지니지 않거나 부족한 피막형성성 수지를 첨가하는 방법도 있을 수 있지만, 착색 화상이 보다 뛰어난 내수성을 발현하는 점이나 배움 안정성이 양호한 점을 고려하면, 계면활성제나 분산제를

포함하지 않도록 조제하는 것이 바람직하다.

상기 계면활성제나 분산제를 포함하지 않도록 조제하는 방법으로는, 예컨대 중화에 의해 수성 매체에 분산될 수 있는 수지를 중화제에 의해 중화하여 얻은 피막형성성 수지를 사용하는 것이 좋다.

중화에 의해 수성 매체에 분산할 수 있는 수지를 중화제에 의해 중화하여 얻은 피막형성성 수지로는, 전염적으로 중화에 의해 수성 매체에 분산될 수 있는 수지를 염기로 중화하여 이루어진 피막형성성 수지를 들 수 있다. 본 발명에서는, 계면활성제나 분산제를 첨가하지 않고 그 자체만으로 수성 매체에 안정하게 분산할 수 있는 수지를 "자기 수분산성 수지"라고 칭한다. 본 발명에서는 예컨대 산기를 갖는 수지를 사용하여, 그것을 염기로 중화한 자기 수분산성 수지를 피막형성성 수지로서 사용하는 것이 바람직하다.

산기를 갖는 피막형성성 수지의 전형적인 예로는 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)이다. 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복된 착색 미립자(d)는 안료 미립자(a)를 피복하고 있는 피막형성성 수지(b)의 수성 매체와 접촉하는 표면의 카르복실기가 주로 사차 염으로 덮여있어, 수성 매체 중에 안정하게 분산된다. 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)는 산가로 정해지는 전체 카르복실기 양 중의 사차 기의 비율에 따라, 수용성 수지 또는 자기 수분산성 수지로 될 수 있다. 그러나, 본 발명의 효과는 안료 미립자(a) 표면에 존재하는 피막형성성 수지(b)가 수성 매체에 실질적으로 용해하지 않는 것, 즉 자기 수분산성 수지인 경우에 특징을 나타낸다.

바람직한 수지의 산가는 10~280 이다.

특히 바람직하게는, 예컨대 산가가 50~180인 수지를 사용한다.

본 명세서에 있어서, 산가란 수지 1g를 중화하는데 필요한 수산화칼륨(KOH)의 밀리그램(mg) 수를 말하고, mg·KOH/g으로 나타낸다(이하, 산가의 단위는 생략한다.). 바람직한 수지는 예컨대 상기 특정 산가를 갖는 수지의 산가 중 전체 또는 일부를 중화하여 얻는다.

이때, pH가 7.5~9.0이 되도록 하는 것이 바람직하다.

산가가 50 미만인 경우는 마이크로캡슐 입자의 표면전수성이 불충분하고, 분산안정성이 불충분하며, 산가가 180를 초과하는 경우에는 수지의 전수성이 지나치게 높아져서, 수지에 의한 안료의 피복이 평균 등에 의해 불충분해지기 쉽고, 마이크로캡슐 입자끼리의 용접이나 노출 막힘을 일으키기 쉬우므로 부적당하다.

한편, 입크의 pH가 7.5 미만인 경우에는, 착색 마이크로캡슐 입자의 분산안정성은 저하하고 있고, pH가 9.0를 초과하는 경우는 착색 마이크로캡슐 입자의 안료의 피복이 평균 등에 의해 불충분해지기 쉽고, 마이크로캡슐 입자끼리의 용접이나 노출막힘이 생기기 쉽기 때문에 부적당하다.

피막형성성 수지성분을 0.1~2 중량% 용해하고 있는 잉크에 있어서, 산가가 50~180인 수지를 사용하여, 그것을 염기로 중화한 후에 자기 수분산성 수지를 피막형성성 수지로서 사용함과 동시에, 입크의 pH를 7.5~9.0로 조절하는 것이 본 발명에 있어서 최적 효과를 나타낸다.

피막형성성 수지의 분자량 범위는 특별히 제한되어 있지는 않지만, 중량 평균 분자량으로, 1000 이상 10만 이하의 분자량 범위가 바람직하다.

피막형성성 수지의 분자량이 10000 미만이면, 충분한 피막형성이 이루어지지 않고, 마이크로캡슐 입자끼리의 용접 등에 의해 노출 막힘을 쉽게 생기므로 부적당하다.

또한, 수지의 분자량이 10000 미만이면, 인쇄물의 내수성도 양호하지 못하므로 부적당하다.

특히 피막형성성 수지로 안료를 충분히 피복하기 위해서는, 수지의 분자량이 10,000~100,000인 것이 바람직하다.

보다 우수한 내수성을 얻기 위해서는, 중량 평균 분자량이 10,000~100,000인 수지를 선택하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30,000~100,000이다.

본 발명에 있어서, 바람직한 피막형성성 수지는 스티렌계 수지 또는 (메타)아크릴계 수지이다.

산기를 갖는 수지로서 바람직한 것은 예컨대 스티렌, 치환 스티렌 및 (메타)아크릴레이트 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 단량체와 (메타)아크릴레이트의 공중합체를 들 수 있다.

본 발명에서, 산기를 갖는 수지를 사용하여 그것을 염기로 중화한 자기 수분산성 수지로서 이루어지는 피막형성성 수지로는 바람직하게는, 예컨대 스티렌, 치환 스티렌 및 (메타)아크릴레이트 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택된 단량체와 (메타)아크릴레이트의 공중합체를 염기로 적어도 일부 중화한 자기 수분산성 수지를 들 수 있다.

(메타)아크릴레이트는 아크릴산과 메타아크릴산의 총칭으로서, 본 발명에서는 아크릴산이나 메타아크릴산 중 어느 것을 포함하는 것이 필수적이지만, 보다 바람직하게는 아크릴산 및 메타아크릴산의 양쪽에서 유래된 화학구조를 갖는 피막형성성 수지를 사용한다.

본 발명에 있어서는, 예컨대 피막형성성 수지로서의 자기 수분산성 수지를 수성 매체 중에서 용해를 보다 적게 하기 위해서는, 모든 카르복실기를 갖는 단량체 성분 중 아크릴산의 비율을 줄이고, 메타아크릴산의 비율을 증가시켜 수지를 얻은 것이 바람직하다.

즉, 가장 바람직한 피막형성성 수지로서의 자기 수분산성 수지는 스티렌, 치환 스티렌, (메타)아크릴레이트 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택된 하나의 단량체를 주성분으로 하여, 아크릴산과 메타아크릴산과 공중합하여 얻어진 공중합체로 (메타)아크릴산이 아크릴산 보다 많이 공중합된 것으로서, 염기에 의해 적어도 일부 중화하여 얻어진 자기 수분산성 수지이다.

입크의 pH를 염기성으로 하기 위해서는, 중화에 의해 수성 매체에 분산할 수 있는 수지에 대하여 중화제, 즉 염기를 가하면 좋다.

보다 바람직한 수성 제트잉크의 제조방법(이것에 관해서는 후술한다.)의 현탁공정에 염기를 사용한다.

염기(본 발명에서는 종종 "염기성 화합물"이라 한다.)로는, 예컨대 수산화 나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물, 암모니아, 트리에틸아민, 모르폴린 등의 염기성 물질, 트리에탄올아민, 디에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민 등의 알콜아민을 들 수 있다.

피막형성성 수지를 분해하지 않는 정도의 고온에서 휘발성을 나타내는 휘발성 염기염 사용하는 것이 바람직하다.

그러나, 고 산가의 수지를 보다 강한 염기를 사용하여 중화를 하면, 잉크 중에서의 피막형성성 수지의 용해도가 증가되기 때문에, 염기의 세기나 사용량(중화율)을 조절해야 한다.

고 산가를 지닌 수지의 경우에는, 염기에 의한 중화율이 커지면 현탁액 중에서의 수지의 용해도가 증가되기 때문에, 염기의 사용량은 액체 폐쇄에서의 용해정도나 최종적으로 얻는 수분산성의 분산입자의 의도하는 입경에 따라 적절하게 조절한다.

고 산가를 지닌 수지를 강염기를 사용하여 중화를 하면, 물에 대한 수지의 용해도가 높아지지만, 보다 바람직한 수성 제트잉크의 제조방법에 있어서의 제점전공정에서, 착색제 표면의 수지의 침착이 불충분하기 때문에) 현탁액 중에서의 염기의 첨가량은 수용성 수지 성분이 많아지지 않도록, 염기의 세기나 사용량(중화율)을 조절하는 것이 바람직하다.

잉크제트 기록용 수성 잉크의 경우는 노즐의 막힘이나 보존시의 분산안정성, 인쇄물의 내수성에 악영향을 미치기 때문에, 수용성 수지 성분을 최소한으로 제한하는 것이 바람직하다.

알콜아민, 특히 트리에탄올아민은 약염기로 상기 수용성 수지 성분의 발성이 적고, 잉크제트 기록용 수성 잉크의 조제에 있어서 가장 적합한 염기이다.

잉크제트 기록에 있어서는, 노즐의 막힘이나 보존시의 분산안정성, 인쇄물의 내수성에 대한 악영향이 적기 때문에, 약염기인 알콜아민, 특히 트리에탄올아민이 가장 적합하다.

보다 바람직한 수성 제트잉크의 제조방법에 있어서의 현탁공정의 염기에 의한 중화율은 수지착색공정의 산가를 갖는 수지가 현탁액 중에 자기유화하는 정도이상, 예를 들면 수지의 산가의 10 mol% 이상이다.

본 발명에 있어서는, 피막형성성 수지의 산가에 대한 중화율이 100 mol% 당량 이하, 바람직하게는 60 mol% 당량 이하로 한다. 특히, 알콜아민을 염기로 사용하고, 피막형성성 수지의 산가에 대한 중화율이 60 mol% 당량 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 산가를 갖는 피막형성성 수지가 산가 50~180 mg·KOH/g의 산가를 갖는 피막형성성 수지이고, 피막형성성 수지의 산가에 대한 중화율을 60 mol% 당량이하로 한 자기 수분산성 수지를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

착색 미립자(d)로서 50~180의 산가를 갖고 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복하여 얻은 경우에는, 그 일부 또는 전부가 유기아민 화합물에 의해 사차 암모늄으로 전환된다.

본 발명에 있어서는 보다 바람직한 수성 제트잉크의 제조방법은, 특별히 한정되는 것이 아니라, 공지의 착색제 중 어느것이나 사용될 수 있다. 안료를 쓰는 쪽이 염료를 쓰는 것 보다도, 내수성 및 내광성이 뛰어난 착색 수지 피막을 얻을 수 있다.

안료를 사용하는 본 발명의 착색 마이크로캡슐쪽이 염료를 사용한 착색수지입자 보다도 내수성 및 내광성이 우수한 착색 수지 피막을 얻을 수 있다.

본 발명의 착색 마이크로캡슐 분산형 수성 제트잉크에 사용된 안료는 특별히 한정되는 것이 아니라, 공지의 것을 사용할 수 있다. 이 안료는 본 발명에 있어서의 착색 미립자(d) 중에서는 안료 미립자(e)로서 존재한다.

안료로는 예컨대 카본 블랙, 티탄 블랙, 티탄 화이트, 황화아연, 적산화철 등의 무기안료나, 프탈로시아닌 안료, 모노아조계, 디아아조계 등의 아조 안료, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료 등의 유기안료 등을 들 수 있다.

상세하게 후술되지만, 잉크를 얻기 위해 사용되는 안료로는 카본 블랙, 프탈로시아닌 안료, 프탈로시아닌 할라이드 안료, 퀴나크리돈안료, 벤조이미다졸론 안료, 페리는 안료, 이소인돌리논 안료로 구성되는 그룹 중에서 선택된다.

무채색 착색 수지 입자, 특히 흑색 착색 수지 입자를 얻는 경우에는, 카본 블랙 또는 이것을 주성분으로 한 착색제를 사용하면 좋고, 유채색 착색 수지 입자를 얻기 위해서는, 유기안료를 사용하는 것이 바람직하다.

컬러 화상을 얻는 경우에는, 유채색 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

컬러 화상 형성, 특히 풀 컬러 화상 형성을 위해서는, 사용되는 안료의 색조는 시안색(청색), 마젠타색(적색), 옐로우색의 3 색의 편성이 최저한도로 필요하며, 바람직하게는 흑색을 합친 4 색의 잉크에 의한 화상 형성이나, 상기 3 색 또는 4색에 보색을 가하여 화상을 형성할 수 있다.

시안색 안료로는 색조 및 내후성의 점에서 프탈로시아닌 안료를 선택하는 것이 바람직하다. 프탈로시아닌 안료로는 구체적으로는 비금속 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌 또는 염소화구리 프탈로시아닌 및 기타 각종 금속 프탈로시아닌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 특히, 구리 프탈로시아닌이 더욱 바람직하고, 특히 다른 컬러 안료와 조합했을 때의 색조 및 분산성의 점에서 C. I. 프그먼트 블루 15 : 4가 가장 바람직하다.

마젠타색 안료로는 색조 및 내후성의 점에서 퀴나크리돈 안료인 것이 바람직하다. 퀴나크리돈 안료로는

구체적으로는 디에틸퀴나크리돈 및 디폴로퀴나크리돈을 들 수 있다. 그 중에서도 특히, 다른 컬러 안료와 조합했을 때의 색조 및 분산성의 점에서 C. 1. 피그먼트 레드 122가 가장 바람직하다.

옐로우색 안료로는 색조 및 내후성의 점에서 벤조이미다졸론 안료인 것이 바람직하다. 벤조이미다졸론 안료로는 구체적으로는 C. 1. 피그먼트 옐로우 120, C. 1. 피그먼트 옐로우 151, C. 1. 피그먼트 옐로우 154, C. 1. 피그먼트 옐로우 156, C. 1. 피그먼트 옐로우 175를 들 수 있다. 그 중에서도 특히, 다른 컬러 안료와 조합했을 때의 색조, 분산성 및 내광성의 점에서 C. 1. 피그먼트 옐로우 151이 가장 바람직하다.

흑색 안료로는 특별히 제한은 없지만, 색조 및 내후성의 점에서 카본 블랙이 바람직하다.

카본 블랙을 착색제로 하는 잉크와, 프탈로시아닌 안료와 퀴나크리돈 안료와 벤조이미다졸론안료로 이루어지는 적어도 3 색의 각 잉크를 조합하여, 컬러 화상형성을 하여 얻은 화상은 광도색에 따르는 색조변화가 거의 없는 높은 화질 안정성을 얻을 수 있다.

특히, 프탈로시아닌 안료로서 C. 1. 피그먼트 블루 15 : 4, 퀴나크리돈 안료로서 C. 1. 피그먼트 레드 122 및 벤조이미다졸론 안료로서 C. 1. 피그먼트 옐로우 151를 조합하고 필요에 따라 이것에 카본 블랙을 가하여 컬러 화상형성을 하여 얻은 화상은 화질안정성이 특히 바람직하다.

상기 각 색안료는 단독 또는 다른 안료와 혼합하여 사용될 수 있고, 필요에 따라 다른 종류의 안료를 병용한 잉크로 컬러 화상형성을 하더라도 좋다.

본 발명에서는, 상기 4종의 바람직한 안료를 사용한 각 수성 잉크 외에도, 중간색의 각 수성 제트잉크를 사용하여, 피크색 매체 상에, 화상 형성을 하는 것이 바람직하다. 상기 중간색 안료로는 프탈로시아닌하라이드 안료, 이미다졸론 안료, 페리는 안료, 미소인돌린 안료를 들 수 있고, 이러한 안료를 사용한 중간색 수성 잉크로는 착색 마이크로캡슐 분산형이 아닌 것도 있지만, 바람직한 중간색 잉크는 다음과 같다.

(A) 프탈로시아닌하라이드 안료 미립자용 피막형성성 수지로 피복한 착색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 마이크로캡슐 분산형 녹색 수성 제트잉크,

(B) 이미다졸론 안료, 페리는 안료 및 미소인돌린 안료로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1 종의 안료 미립자용 피막형성성 수지로 피복한 착색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 마이크로캡슐 분산형 오렌지색 수성 제트잉크.

이들 (A) 및 (B)의 잉크에 있어서도, 피막형성성 수지 중 잉크에 용해하는 수지성분이 0.01~2 중량%의 범위가 상기 각 수성 잉크와 혼합되어 있어서 바람직하다.

이러한 안료의 사용량은, 본 발명에 있어서의 효과를 달성하면 특별히 규정되지는 않지만, 최종적으로 얻어진 잉크 중에서 통상 0.5~20 중량%로 되도록 조제하는 것이 바람직하다.

이들 안료는 피막형성성 수지에 의해 그 표면이 적어도 일부 또는 전체가 피복되는 것이 바람직하고, 그 비율은 안료의 비표면적 및 피복수지의 두께에 따라 다르지만, 안료 1 중량부에 대하여 수지 0.5~2 중량부가 바람직하다.

본 발명에서는, 잉크 중에서 거의 모든 안료가 피막형성성 수지로 피복되어 있고 수지로 피복되어 있지 않은 유리 안료는 지극히 적기 때문에, 사용되는 거의 모든 안료는 잉크 중에서 착색 마이크로캡슐만으로 상기 함유율을 근사적으로 유도할 수 있다.

안료와, 산가를 갖는 피막형성성 수지를 각각 동일한 질량으로 사용하면, 후술하는 바람직한 잉크제트 기록용 수성 잉크의 제조방법에 있어서, 보다 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 그 범위로서는 양자가 동일 질량이나 또는 안료가 해당 수지의 질량의 $\pm 15\%$ 의 범위내인 경우를 들 수 있다.

잉크에는 필요에 따라 피막형성성 수지를 용해하지 않거나 또는 용해하기 어려운 유기용매를 가할 수 있다. 잉크에 사용되는 유기용매는 예를 들면 건조방지제나 첨두제로서 사용된다.

건조방지제는 잉크제트의 분사노즐에서의 잉크의 건조를 방지하는데 사용된다.

통상, 점의 비점 이상의 고 비점을 갖는 것이 사용된다. 이러한 건조방지제로는 통상적이거나 종래에 알려져 있는 것이 사용될 수 있지만, 예컨대 에틸렌글리콜, 프로판글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로판글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로판글리콜, 글리세린 등의 다가 알콜류를 들 수 있다.

글리세린을 건조방지제로 사용하는 경우에, 가장 뛰어난 건조방지효과를 나타낸다.

특히, 글리세린은 마이크로캡슐 입자 표면의 피막형성성 수지에 대하여 강한 수소결합에 의해 결합되기 때문에 마이크로캡슐 입자의 분산안정성을 향상시킴과 동시에, 가령 잉크 중에 피막형성성 수지가 소량 용해하고 있다고 해도 글리세린이 강한 수소결합에 의해 유리 피막형성성 수지에 결합되어, 노즐 단면에서의 건조를 방지한다는 점에서 보다 바람직하다.

첨두제는 기록 매체로의 잉크 첨두나 기록 상에서의 도트 직경을 조정하는데 사용된다. 첨두제로는, 예컨대 에탄올, 이소프로판 알콜 등의 저급 알콜, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜부틸 에테르, 디에틸렌글리콜부틸 에테르 등의 알킬 알콜의 에틸렌옥사이드 부가물이나 프로판글리콜프로판 에테르 등의 알킬 알콜의 프로판옥사이드 부가물을 들 수 있다.

기록 매체로의 첨두성이 우수한 유기용매가 종종 마이크로캡슐을 파괴하여 잉크의 안정성을 손상시키기 때문에, 모노알콜의 프로판옥사이드 1 mol 당량 부가제(k), 탄소 원자수 1~6의 모노알콜의 프로판옥사이드 10~40 mol 당량 부가제(l) 및 탄소 원자수 4~6의 모노알콜의 에틸렌옥사이드 1 mol 당량 부가제(m)의 3종으로 구성되는 그룹 중에서 하나 이상을 잉크 중에 적정량 사용함으로써 마이크로캡슐의 안정성을 유지하는 것이 가능하다. 그 중에서도, 상기 세 그룹 중에서 선택된 두 화합물의 혼합물을 사용

하는 것이 더욱 바람직하다.

일반적으로, 수성 제트잉크에는 피막형성 매체 상에서의 불리성 억제나, 거품이 미치는 것을 억제하며, 잉크의 빠른 안정성 향상을 위해, 실리케이트 유화 분산형 소포제를 첨가할 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 상기 실리케이트 유화 분산형 소포제대신에, 상기 세 그룹의 화합물을 사용하는 것이 더욱 유효하다.

모노알콜의 프로필렌옥사이드 1 mol 당독 부가체(k)로는 예컨대 프로판올의 프로필렌옥사이드 (1 mol) 당독 부가체 등을 들 수 있다.

이 탄소 원자수 1~6의 모노알콜의 프로필렌옥사이드 10~40 mol 당독 부가중합체(l)로는, 예컨대 부탄올의 프로필렌옥사이드(17.7 mol) 부가 중합체 등을 들 수 있다.

모노알콜의 에틸렌옥사이드 1 mol 당독 부가체(m)로는 예컨대 부탄올의 에틸렌옥사이드(1 mol) 당독 부가체, 헥산올의 에틸렌옥사이드(1 mol) 당독 부가체 등을 들 수 있다.

이들 부가체 (k), (l) 및 (m)의 잉크 중에서의 함유량은 잉크의 거품 일기를 최소가 되도록 가하고, 또한 잉크 표면에서 물 분리를 하지 않은 레젤로 최소화하는 것이 바람직하며, 특별히 제한되지 않지만 바람직하게는 0.01~10 중량%의 범위이다.

유기용매의 첨가량은 잉크 중, 건조방지제로서 사용되는 경우는 1~80 중량%, 첨투제로서 사용되는 경우는 0.01~10 중량%으로 하는 것이 바람직하다.

유기용매가 피막형성성 수지의 종류나 농도, 또는 수성 매체 중에서의 해당 유기용매 농도 등의 조합에 의해서, 안료에 피복되어 있는 수지를 2 중량%를 초과하여 용해하여 분산안정성을 나쁘게 하는 경우가 있기 때문에, 유기용매의 종류에 따라 잉크 중에서의 함유량을 2 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하가 되도록, 상기 잉크의 pH 범위를 고려한 뒤에 첨가량을 조절해야 한다.

최종적으로 얻어지는 잉크의 분산성은 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매(e)를 실질적으로 포함하지 않고, 실질적으로 물만으로 이루어지는 수성매체로 하는 것이 바람직하다. 또한, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매(e)를 잉크 중에 포함하게 하는 경우에는, 분산하고 있는 액색 미립자(d) 표면에서 사차 염 구조를 갖는 수지(b)가 용해하지 않도록, 잉크 중의 유기용매 함유량을 감소시키는 것이 바람직하다.

본 발명은 인쇄품질, 내수성 및 내광성이 우수한 수지분산형 수성 잉크의 특징을 하는 일없이, 분산안정성이 우수하고, 또한 노를 막힐도 없고, 안정한 잉크제트 분사특성을 가능하게 한다.

잉크에 용해되어 있는 피막형성성 수지 중 유리수지성분을 측정하는 본 발명의 방법은 해당 수지미외의 고형 성분이 적은 경우에는, 예컨대 초현상분리기로써 마이크로현상 입자를 첨가시켜, 상형력을 충분히 건조하여 직접 불휘발성 성분으로서 유리수지 양을 측정할 수 있다. 또한 해당 수지미외의 고형분이나 고비점 유기용매가 다량으로 잉크 중에 존재하는 경우에는, 원심 침강법을 충분히 건조하여, 그 후 열분해 장치로 열분해 온도의 차이에 따라 수지와 안료의 비율을 측정하여, 잉크에 함유된 해당 수지와 안료의 비율로부터 환산하여, 잉크 중에 용해하고 있는 수지성분량을 구할 수 있다. 후자 방법은 수성 매체 중의 분산물이 액색 마이크로캡슐만으로 이루어져, 피막형성성 수지로 피복되어 있지 않은 유리 안료 입자나, "안료를 포함하지 않은 피막형성성 수지 만의 입자"를 포함하지 않은 경우에는, 특히 고정밀도로 측정할 수 있다. 잉크 중에 건조방지제, 첨투제 등의 첨가제를 포함하고 있는 경우에는, 안료와 피막형성성 수지를 분해하지 않은 온도에서 상기 첨가제를 건조제거하고 나서 측정을 하는 것으로, 보다 측정 정밀도를 얻을 수 있다.

본 발명의 액색 마이크로캡슐 분산형 수성 제트잉크를 얻는 구체적인 방법으로서, 특히 산가를 갖는 피막형성성 수지를 사용하여 안료를 피복하는 경우에는, 하기의 방법이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 수성 매체 중에 분산한 수지와 안료로 이루어지는 성분이 액색 마이크로캡슐만으로 이루어져, "피막형성성 수지로 피복되어 있지 않은 유리 안료 입자"나, "안료를 포함하지 않은 피막형성성 수지 만의 입자"나, "용해한 피막형성성 수지"를 어느 것이나 전혀 포함하지 않거나, 포함하고 있더라도 매우 극소량을 함유하는 잉크를 용이하게 얻을 수 있다.

하기에 나타낸 방법은 자기 수분산성 수지의 유기용매용액에 안료 미립자를 분산시킨 것에 대하여 수성 매체를 가한 후에, 상전이 유화에 의해 해당 유기용매를 제거하는 상전이 유화법에 의한 방법보다도, 안료를 포함하지 않은 피막형성성 수지 만의 입자나, 용해한 피막형성성 수지를 전혀 포함하지 않거나, 포함하고 있더라도 극히 극소량을 함유하는 액색 마이크로캡슐 만으로 된 잉크를 보다 용이하게 얻을 수 있다.

- [1] 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 액색제를 분산하여 고형 액색 화합물을 얻는 수지액색 공정.
- [2] 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 수지액색공정에서 얻어진 고형 액색 화합물을 혼합하여, 분산에 의해 적어도 수지의 일부가 용해되어 있는 액색제 현탁액을 얻는 현탁공정.
- [3] 상기 현탁공정에서 얻어진 액색제 현탁액 중의 액색제 표면에 용해수지성분을 첨가시키는 재첨전 공정.

이 방법은 구체적으로는, 예컨대 하기의 (1)~(5)의 공정에 의해 수행될 수 있다.

- (1) 산가를 갖는 피막형성성 수지에 액색제를 분산하여 고형 액색 화합물을 얻는다(혼련공정).

이 공정은, 예컨대 공지의 물 밀, 니이더(kneader) 밀 또는 비드 밀 등의 혼련장치를 이용하여, 용액이나 가열 용융물 상태로, 액색제를 해당 수지에 균일하게 분산시켜, 최종적으로 고체 혼련물(고형 액색 화합물)로서 얻어진다.

특히 해당 수지로의 안료의 미분산이 필요한 경우에는, 안료를 분산하는 수단으로서, 종래에 알려져 있는 분산 방법 중, 상대적으로 고 전단력으로 이러한 상태가 형성되는 분산 수단, 구체적으로는 트윈 롤을 이용하여 고 전단력으로 분산을 하는 것이 바람직하다.

(2) 적어도 물, 해당 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 고형 착색 화합물을 혼합하여, 분산에 의해 적어도 해당 수지의 일부가 용해되어 있는 착색제 현탁액을 얻는다(현탁공정).

해당 수지를 용해하는 유기용매는 해당 수지에 대하여 양용매(good solvent)로서 기능하는 것으로, 해당 수지에 대하여 적절하게 선택될 수 있고, 예컨대 아세톤, 디메틸케톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜계 용매, 염화메틸렌 등의 염소계 용매, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족계 용매, 아세토에틸에스테르 등의 에스테르계 용매, 메틸렌클로로포름모노메틸에테르, 메틸렌클로로디메틸에테르 등의 클로로에테르계 용매, 아미드류 등의 수지를 용해시키는 것이면 사용가능하다.

본 공정에 사용되는 분산매는 주제는 피막형성성 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 물이고, 잉크젯 기록용 수성 잉크로서 사용하기 위해서는, 이온 교환수이상의 순도를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 공정에 있어서는, 물 및 유기용매의 혼합액이 균일한 것이 바람직하고, 균일하지 않는 경우에는 필요에 따라 계면활성제를 가하거나, 또는 기계적으로 0/9 형으로 유화시키거나, 조용매를 병용하여 균일화시켜 사용하는 것이 바람직하다.

해당 수지를 용해하는 유기용매와 물과 염기만으로, 분산안정성이 우수한 착색제 현탁액을 얻기 어려운 경우에는, 그것들에 해당 수지를 용해하지 않은 전수성유기용매를 조용매로서 병용하여 보다 좋은 유화안정성을 갖게 하더라도 좋다. 한편, 해당 수지를 용해하는 유기용매 및 조용매는 어느 것이나 1 종 또는 2 종 이상을 병용하더라도 좋다.

해당 수지가, 예컨대 스티렌, 치환 스티렌 및 (메타)아크릴산에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 모노머와, (메타)아크릴산의 공중합체의 경우에는, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매를 조용매로, 조용매로서 이소프로판올 등의 알콜계 용매로부터 선택된 1 종 이상을 혼합사용하는 것이 바람직하다.

이러한 물과 유기용매의 비율은 본 발명에 있어서의 효과를 달성하면 특별히 규정되지 않지만, 물/유기용매의 중량비가 10/1~1/1이 되는 양이 바람직하다.

상기 공정에 의해, 고형 착색 화합물 표면에서 착색제를 포함하는 산가를 갖는 피막형성성 수지가 유기용매와 염기의 도움을 받아 자기유화하여, 적어도 일부가 용해되어 있는 착색제 현탁액을 얻을 수 있다.

현탁액 중에 있어서, 수지가 상기 액체 매체에 완전히 용해하고 있는 경우에는 착색제 표면이 노출하고 있지만, 수지가 자기유화하고 있는 경우에는, 적어도 착색제 표면의 일부는 수지로 피복되어 있다고 추정된다.

이 공정에 의해, 고형 착색 화합물의 표면에 존재하는 산가를 갖는 피막형성성 수지는 염기에 의해 서서히 그 산가의 적어도 일부 또는 전부가 중화되어, 해당 화합물은 고체형상으로부터 현탁상태가 된다.

현탁액을 얻기 위한 교반 방법으로는 물리적인 수법이 채용될 수 있고, 예컨대 1축의 프로펠러형 교반 블레이드 외에 목적에 따른 형상의 교반 블레이드나 교반봉기를 사용하여 현탁액을 얻을 수 있다.

현탁액을 얻는데 있어서, 큰 전단력의 부족으로 (2) 공정에서 단순한 혼합교반으로는 미립자화될 수 없는 경우나, 또는 착색제가 비교적 용접하기 쉬운 경우에는, 더욱 고전단력을 가하여 미립자로 분쇄하여 고도의 분산안정성의 현탁액을 얻는 것이 바람직하다. 이 경우의 분산기로서, 예컨대 교반 호모제나이저나, 상점경 "마이크로플루이디저(Microfluidizer)" 나 "나노마이저(Nanomizer)" 로서 비드리스(beadless) 분산장치 등의 특수형 분산장치를 사용하는 것이 착색제의 재용접을 방지하는데 바람직하다.

예컨대, 화합물로서 (2)의 현탁공정에서 비교적 적은 입경으로 분산된 착색제 현탁액을 얻을 수 있는 경우에는, 현탁공정 후에 즉시 (3)의 재현탁공정을 행해야 한다. 한편, 착색제로서 유기안료를 사용한 고형 착색 화합물을 사용하는 경우나, 카본 블랙 등의 무기안료를 사용한 고형 착색 화합물을 사용하는 경우에는, (2)의 현탁공정과 (3)의 재현탁공정 사이에 전자 화합물로부터 얻은 현탁액을 보다 분산안정성을 증대시키고, 또한 후자 화합물로부터 얻은 착색제 현탁액 중의 착색제 입자를 보다 작은 입경으로 하기 위해, 고 전단력하에 해당 현탁액을 노출시켜서 분산하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

(3) 착색제 현탁액 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지성분을 착색제 표면에 침착시킨다(재현탁공정).

이렇게 함에 따라, 안료 현탁액 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지성분을 안료 표면에 침착시켜 마이크로로캡슐을 얻는다.

본 공정은 상기 현탁공정에서 얻어진 착색제 현탁액 중의 착색제 표면에 해당 현탁액 중에 존재하는 용해 수지성분을 침착시키는 공정이다. 본 공정의 "재현탁"이란, 착색제 또는 해당 용해수지가 착색제 표면에 골착한 반질상 상태의 입자를 현탁액의 액체 매체로부터 분리함감시키는 것을 의미하는 것은 아니다. 따라서, 이 공정에서 얻어지는 것은 고형 성분과 액체 성분이 명확히 분리된 단순한 혼합물이 아니라, 해당 용해수지를 착색제 표면에 골착한 착색제가 현탁액의 액체 매체에 안정적으로 분산된 착색수지입자 수성 분산액이다.

착색제 현탁액이 안료 현탁액인 경우에는, 본 공정은 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료 표면에, 해당 현탁액 중에 존재하는 용해수지성분 및 분산수지성분을 침착시키는 공정이다. 본 공정의 "재현탁"이란 안료 또는 해당 용해수지가 안료 표면에 골착한 반질상 상태의 입자를 현탁액의 액체 매체로부터 분리함감시키는 것을 의미하는 것은 아니다. 따라서, 이 공정에서 얻어지는 것은 고형 성분과 액체 성분이 명확히 분리된 단순한 혼합물이 아니라, 해당 용해수지나 분산수지가 안료 표면에 피복한 마이크로로캡슐이 현탁액의 액체 매체에 안정적으로 분산된 착색수지입자(착색 마이크로로캡슐) 수성 분산액이다.

즉, 착색제 현탁액 중의 유리 착색제 표면 및/또는 자기 수분산성 수지로 표면이 피복된 착색제 입자 표면으로의 용해수지의 침착은 유리 착색제 및/또는 자기 수분산성 수지로 표면이 피복된 착색제 입자가 수성 매체 중에 분산된 상태로 행하여진다.

이 현탁공정의 착색제 현탁액 중의 유리 착색제 표면 및/또는 자기 수분산성 수지로 표면이 피복된 착색

제 입자 표면으로의 용해수지의 침착은 용해수지성분의 수성 매체로의 수지성분 용해도를 저하시킴으로써 행해질 수 있다.

용해수지성분의 수성매체로의 수지성분 용해도를 저하시키는 방법으로는, 수지성분이 용해되어 있는 수성 매체에 해당 수지에 대하여 반응매를 필요량 가하거나, 해당 수성 매체 중에 포함되는 수지성분을 용해하는 화학성분을 계내에서 필요량 배제하는 방법이 일반적이다. 이렇게 함에 따라, 용해되어 있는 수지는 계내에 분산되어 있고, 착색제 입자의 표면 및/또는 자기 수분산성 수지로 표면이 피복된 착색제입 자의 표면으로 우선적으로 접근하여, 해당 각 표면에 침착하여 거기에 압축된 상태로 침착된다.

이 현탁공정에서, 착색제 현탁액 중의 착색제 표면으로의 용해수지 침착은 예컨대, (1) 적어도 일부의 해당 피막형성성 수지가 용해되어 있는 착색제 현탁액에, 해당 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가하거나, 또는 (2) 착색제 현탁액으로부터 유기용매를 제거함으로써 용이하게 수행될 수 있다.

여기서, 착색제 현탁액이 안료 현탁액인 경우에는 마이크로캡슐 표면으로의 수지 침착은 예컨대, (1) 적어도 일부의 해당 피막형성성 수지가 용해 및/또는 분산된 안료 현탁액에 해당 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가하여 행하거나, (2) 안료 현탁액으로부터 유기용매를 제거하여 행함으로써 용이하게 할 수 있다.

그렇지만, 착색제 현탁액에 해당 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성매체를 가하여 행하는 방법이 응집을 발생시키는 방식의 관점에서 더욱 바람직하다. 재현전은 현탁액을 서서히 교반하면서 수성매체를 적하함으로써, 응집물의 합성을 방지하고 착색제 표면에 수지를 확실히 침착(재현전)시킬 수 있다.

상기 침착을 행하는데 있어서는, 상기 (1) 적어도 일부의 해당 피막형성성 수지가 용해 및/또는 분산되어 있는 안료 현탁액에, 해당 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가한 후에, (2) 안료 현탁액으로부터 유기용매를 제거하는 것이 바람직하다.

또한 얻어진 분산액의 건조를 방지하기 위해서는, 건조방지제를 수성 매체 중에 미리 존재시키거나, 재침전후에 첨가하는 것이 바람직하다.

최종적으로 얻어지는 착색수지입자 분산액을 제트잉크로서 사용하는 경우에는, 제트잉크로서 막힘이 없게 안정한 분사를 실현하도록 처리한다.

이렇게 해서 얻어진 분산액을 잉크제트용 기록액으로서 사용하는 경우에는, 평균입경을 서브마이크론($1\mu\text{m}$ 미만)으로 한다.

본 발명의 착색수지입자 수분산액 제조방법에 의해 얻어지는 서브마이크론의 착색수지입자 수분산액은 잉크제트 기록용 수성 잉크로서 사용하면, 분산안정성, 분사특성이 우수한 잉크제트 적합성을 나타낸다. 후술되는 바와 같이, 본 발명의 착색수지입자 수분산액 제조방법을 이것에 적용하는 경우, (2)의 현탁공정에서의 현탁액에 건조방지제가 함유되므로, 분산안정성이 매우 우수한 현탁액이나 수분산액 및 수성 잉크를 얻을 수 있다.

이렇게 하여, 상기 (1) 혼련공정, (2) 현탁공정 및 (3) 재침전공정에 의해, 원하는 입경의 착색수지입자를 얻을 수 있지만, 통상 평균입경 범위는, $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 이다.

(4) 재침전공정에서 얻어진 마이크로캡슐 분산액으로부터의 저비점 유기용매의 제거 및/또는 농축(탈용매 공정).

재침전공정에서 얻어진 착색수지입자 수분산액은 그대로 사용될 수 있지만, 공존하고 있는 유기용매의 영향으로 착색수지입자가 팽윤상태에 있는 경우가 많기 때문에, 보존안정성을 보다 향상시키기 위해서나, 보다 화재나 공해에 대한 안전성을 높이기 위해서는 탈용매를 하는 것이 바람직하다.

이렇게 하여 제거된 유기용매는 예컨대 연속생산을 목적으로 하는 경우에는, 소각하지 않고 폐쇄계에서 재순환하여 재이용할 수 있다.

(1)~(4)의 공정을 거쳐서 얻은 착색수지입자(착색 마이크로캡슐) 수성 분산액은 그것의 조제에 사용한 수지와 안료로 유래되는 전해성분이 오로지 착색 마이크로캡슐 만으로 이루어진 수성 분산액으로 되어, "유리 안료입자", "피막형성성 수지 만의 입자" 및 "용해한 피막형성성 수지" 의 세가지 물질을 실질적으로 포함하지 않는다. 그렇지만, 용해한 피막형성성 수지성분을 제거하는 것은 아주 곤란하므로, 통상 그 함유율은 분산액 구성 전체 성분 중 0.01 중량% 이상이 되는 것이 일반적이다.

이렇게 해서 얻어진 분산액은 통상 안료가 피막형성성 수지로 피복된 착색 마이크로캡슐과, 분산매로 이루어진다. 분산액 중의 착색 마이크로캡슐의 함유율은 그것과 분산매의 합계에 대하여, 통상 10~40 중량%로 한다. 물론, 지금까지의 공정에서 각종 첨가제를 포함시킨 경우에는 분산액 중에는 첨가제도 포함된다.

본 발명에서는 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 이루어지고 착색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산하여 이루어진 제트잉크에 있어서, (1) 상기 착색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, $0.5\mu\text{m}$ 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) "건조 잉크의 재분산액" 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경 증가율"이 50 %이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크를 얻지만, 이러한 특성을 갖는 잉크를 용이하게 얻을 수 있는 점에서, 다음 제조방법을 채용하는 것이 바람직하다.

(1) (i) 안료와 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)를 혼련하여 된 착색 화합물(V), (ii) 물과, 피막형성성 수지(b)를 용해할 수 있는 유기용매(e)로 이루어진 수성매체(f), 및 (iii) 염기성 화합물(c)를 균일하게 혼합하는 단계.

(2) 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되고, 그 피복표면에 사차 카르복실기를 갖는 착색 미립자(d)가 수성매체(f)에 분산되어이루어진 착색 미립자의 분산액(x)을 제조하는 단계, 및

(3) 이 학색 미립자의 분산액(X)에 피막형성성 수지(b)의 반응매를 가함으로써, 학색 미립자의 분산액(X)의 수성 매체 중에 용해된 피막형성성 수지(b)를 학색 미립자(d)의 표면에 석출시켜, 이어서 분산액(X)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제트잉크용 학색 미립자 분산액의 제조방법.

물론, 상기(3)의 공정은 분산액(X) 중에 사차 카르복실기(즉, 염 구조)를 형성하여 용해된 피막형성성 수지가 존재하지 않는 경우나, 분산액(X)에 분산하고 있는 학색 미립자(d)의 분산안정성이 양호한 경우에는, 굳이 피막형성성 수지(b)의 반응매를 가할 필요는 없고, 유기용매(e)를 제거해 주는 것 만이라도 좋다.

(5) 잉크 공정

상기(4)공정에 의해 얻어진 물미외의 액체 매체를 전혀 포함하지 않거나, 또는 거의 포함하지 않는 서브 마이크로폰의 학색수지입자 수성 분산액은 그대로도 기본적으로 잉크젯 기록용 수성 잉크로서 사용될 수 있다. 얻어진 분산액은 분산안정성 및 분사특성을 고려하여 잉크의 조정을 하는 것이 바람직하다.

통상, 후술하는 바와 같이, 예컨대 원하는 입경의 필터에 통과시켜 여과하여, 잉크젯 기록장치의 노즐 입경 보다도 작은 입자만이 액체 매체에 분산한 잉크젯 기록용 수성 잉크로서 사용될 수 있다.

잉크의 조정은 예컨대, 상기 건조방지제나 침투제의 첨가, 농도조정·점도 조정 이외에, pH 조정제, 분산·소말·중이로의 첨가를 조절하기 위한 계면활성제, 방부제, 킬레이트제, 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제 등을 필요에 따라 첨가할 수 있다.

단지, 각종 첨가제는 학색 마이크로캡슐의 표면에 존재하는 피막형성성 수지를 용해하지 않은 것을 선택하여 오로지 그와 같은 성질의 것만을 사용하거나, 상기 수지를 용해할 수 있는 것이라도 실질적으로 용해하지 않은 농도로 그 사용량을 최소한으로 줄이는 등의 연구가 필요하다.

또한, 피기록매체가 글래스 또는 금속, 플라스틱 같은 불투명성 미외의 것(침투성 피기록매체)의 경우에는, 분산안정성에 영향을 미치지 하지 않는 정도로, 피막형성성 수지 이외의 다른 수용성 수지도 첨가할 수 있다.

또한, 조립자에 의한 노즐 막힘 등을 회피하기 위해서는, 통상은 (4)의 활동매공정후에 침투분이나 필터 여과에 의해 조립자를 제거하거나, (5)의 잉크 공정에서 잉크 조정후에 원하는 입경의 필터로 여과한다.

본 발명의 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크는 예컨대 피에조 방식이나 온디맨드 방식(on-demand type) 등의 공지관용의 잉크젯 기록방식 프린터에 채용할 수 있다. 또한, 이 잉크는 공지관용의 피기록 재료, 예컨대 종이, 수지 코트지, 잉크젯 기록용 전용지, 글래스, 금속, 플라스틱, 도자기 등에 화상을 형성할 때에 사용될 수 있다.

본 발명의 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크는 투명성, 발색성, 분산안정성이 뛰어나고, 잉크젯 기록이외에도 다른 일반적인 잉크, 도료, 컬러 필터로의 응용이 가능하다.

이하에 본 발명의 실시형태를 열거한다.

1. 하기 공정에서 얻어진 잉크젯 기록장치의 노즐 입경 보다도 작은 학색수지입자 수분산액으로 이루어지고, 노즐 막힘이 없는 안정한 분사특성을 실현하고, 보존시의 분산안정성, 인쇄물의 내수성이 양호한 학색 수지입자 분산액 수성 제트잉크.

[1] 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 안료를 분산하여 고흡 학색 화합물을 얻는 수지학색공정.

[2] 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 수용성 지성분이 최소한으로 되는 양의 염기, 상기 수지학색공정에서 얻어진 고흡 학색 화합물을 혼합하고, 피막형성성 수지가 자기 수분산하며, 또한 적어도 수지의 일부가 용해하도록조정한 안료 현탁액을 얻는 현탁공정.

[3] 수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가한 후, 수지를 용해하는 유기용매를 상기 현탁액으로부터 활동매하여, 상기 현탁공정에서 얻어진 안료현탁액 중의 안료표면에 용해수지성분을 첨착시켜, 수용성 수지성분이 최소한으로(로) 되도록 하는 재현공정.

2. 안료를 자기 수분산성 피막형성성 수지로 피복한 학색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 잉크로서, 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분이 0.01~2 중량%인 것을 특징으로 하는 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크.

3. 안료를 자기 수분산성 피막형성성 수지로 피복한 학색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 잉크로서, 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분이 0.1~1 중량%인 것을 특징으로 하는 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크.

4. 안료를 자기 수분산성 피막형성성 수지로 피복한 학색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 잉크로서, 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분의 절대함유율이 0.01~2 중량%인 것을 특징으로 하는 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크.

5. 안료를 자기 수분산성 피막형성성 수지로 피복한 학색 마이크로캡슐을 수성 매체 중에 포함하는 잉크로서, 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분의 절대함유율이 0.1~1 중량%인 것을 특징으로 하는 학색 마이크로캡슐 분산액 수성 제트잉크.

6. pH가 7.5~9.0인 상기 1, 2, 3, 4 및 5기재의 잉크.

7. 자기 수분산성 피막형성성 수지가 중량평균분자량이 30,000~100,000인 상기 1, 2, 3, 4, 5 및 6 기재의 잉크.

8. 학색 마이크로캡슐이 하기 공정을 순차로 행하여 얻어진 상기 2, 3, 4, 5, 6 및 7 기재의 잉크.

- (1) 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 안료를 분산하여 고형 착색 화합물을 얻는 수지착색공정.
- (2) 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 수지착색공정에서 얻어진 고형 착색 화합물을 혼합하고, 피막형성성 수지가 자기 수분산하여 적어도 수지의 일부가 용해하도록 조정한 안료 현탁액을 얻는 현탁공정.
- (3) 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료표면에 용해수지성분을 첨가시키는 재침전공정.
9. 착색 마이크로캡슐이 하기공정을 순차로 행하여 얻어진 상기 2, 3, 4, 5, 6 및 7 기재의 잉크.
 - (1) 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 안료를 분산하여 고형 착색 화합물을 얻는 수지착색공정.
 - (2) 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 수지착색공정에서 얻어진 고형 착색 화합물을 혼합하고, 피막형성성 수지가 자기 수분산하여 적어도 수지의 일부가 용해하도록 조정한 안료 현탁액을 얻는 현탁공정.
 - (3) 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료표면에 용해수지성분의 수성 매체로의 수지성분 용해도를 저하시킴으로써, 용해수지성분을 첨가시키는 재침전공정.
10. 착색 마이크로캡슐이 하기공정을 순차로 행하여 얻어진 상기 2, 3, 4, 5, 6 및 7 기재의 잉크.
 - (1) 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 안료를 분산하여 고형 착색 화합물을 얻는 수지착색공정.
 - (2) 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 수지착색공정에서 얻어진 고형 착색 화합물을 혼합하고, 피막형성성 수지가 자기 수분산하여 적어도 수지의 일부가 용해하도록 조정한 안료 현탁액을 얻는 현탁공정.
 - (3) 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료 표면에 용해수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가하여, 유기용매를 해당 현탁액으로부터 제거하여, 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료표면에 용해수지성분을 첨가시키는 재침전공정.
11. 착색 마이크로캡슐이 하기공정을 순차로 행하여 얻어진 상기 2, 3, 4, 5, 6 및 7 기재의 잉크.
 - (1) 산가를 갖는 피막형성성 수지에 적어도 안료를 분산하여 고형 착색 화합물을 얻는 수지착색공정.
 - (2) 적어도 물, 피막형성성 수지를 용해하는 유기용매, 염기 및 상기 수지착색공정에서 얻어진 고형 착색 화합물을 혼합하고, 피막형성성 수지가 자기 수분산하여 적어도 수지의 일부가 용해하도록 조정한 안료 현탁액을 얻는 현탁공정.
 - (3) 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료표면에 용해수지에 대하여 반응매로서 기능하는 수성 매체를 가하여 피막형성성 수지 후, 수지를 용해하는 유기용매를 해당 현탁액으로부터 탈출시켜, 상기 현탁공정에서 얻어진 안료 현탁액 중의 안료표면에 용해수지성분의 수성 매체로의 수지성분 용해도를 저하시킴으로써 용해수지성분을 첨가시키는 재침전공정.
12. 안료와 산가를 갖는 피막형성성 수지가 동일 질량이나, 안료 질량이 해당 수지의 질량의 $\pm 15\%$ 가 되도록 양자를 사용하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 및 11 기재의 잉크.
13. 자기 수분산성 피막형성성 수지가 산가 $50 \sim 180 \text{ mg} \cdot \text{KOH/g}$ 의 산가를 갖는 수지의 산기 60 mol% 당량 이하의 중화율로 중화한 상기 2, 3, 4, 5, 6 및 7 기재의 잉크.
14. 산가를 갖는 피막형성성 수지가 산가 $50 \sim 180 \text{ mg} \cdot \text{KOH/g}$ 의 산가를 갖는 수지이고, 염기로 산기의 60 mol% 당량 이하의 중화율이 되도록 중화한 상기 1, 8, 9, 10 및 11 기재의 잉크.
15. 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 이루어진 착색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산하여 이루어진 제트잉크에 있어서, (1) 상기 착색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, 0.5 μm 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) 건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경의 증가율*이 50% 이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크.
16. 수성 매체 중에 용해한 피막형성성 수지(b)의 양이 잉크 중량에 대하여 2% 이하인 상기 15 기재의 제트잉크.
17. "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 입경 도수분포"에 있어서의 표준편차값이 0.15 이하인 상기 15 및 16 기재의 제트잉크.
18. 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)가 $50 \sim 180$ 의 산가를 갖고, 그 일부 또는 전부가 유기아민 화합물로 사차 암모늄염으로 되는 상기 15, 16, 17 기재의 제트잉크.
19. (i) 안료와 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)를 혼련하여 이루어진 착색 화합물(V), (ii) 물과, 피막형성성 수지(b)를 용해할 수 있는 유기용매(e)로 이루어진 수성매체(W), 및 (iii) 염기성 화합물(c)을 균일하게 혼합하는 단계,
 - (2) 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되고, 그 피복표면에 사차 카르복실기를 갖는 착색 미립자(d)가 수성매체(W)에 분산되어 이루어진 착색 미립자의 분산액(X)을 제조하는 단계, 및
 - (3) 분산액(X)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제트잉크용 착색 미립자 분산액의 제조방법.
20. 착색 미립자의 분산액(X)에 피막형성성 수지(b)의 반응매를 가함으로써, 착색 미립자 분산액(X)의 수성 매체 중에 용해한 피막형성성 수지(b)를 착색 미립자(d)의 표면에 석출시켜, 이어서 분산액(X)으로 부

터 유기용매 (a)를 제거하는 상기 19 기재의 제조방법.

21. 모노알콜의 프로필렌옥사이드 1 mol 당독 부가체를 사용하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 및 20 기재의 잉크.
22. 탄소 원자수 1~6의 모노알콜의 프로필렌옥사이드 10~40 mol 당독 부가체를 사용하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 및 21 기재의 잉크.
23. 탄소 원자수 4~8의 모노알콜의 에틸렌옥사이드 1 mol 당독 부가체를 함유하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 및 22 기재의 잉크.
24. 모노알콜의 프로필렌옥사이드 1 mol 당독 부가체, 탄소 원자수 1~6의 의 프로필렌옥사이드 10~40 mol 당독 부가체, 탄소 원자수 4~8의 모노알콜의 에틸렌옥사이드 1 mol 당독 부가체로 구성되는 그룹 중에서 선택된 2개 이상을 함유하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 및 23 기재의 잉크.
25. 안료가 카본 블랙, 프탈로시아닌 안료, 프탈로시아닌알라이드 안료, 퀴나크리논 안료, 벤조이미다졸론 안료, 페노린 안료, 이소인돌리논 안료로 구성되는 그룹 중에서 선택된 상기 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 및 24 기재의 잉크.
26. 0.5 μ m를 초과하는 조립자를 분산액으로부터 제거하는 공정을 포함하는 19, 20, 21, 22, 23, 24 및 25 기재의 제트잉크의 제조방법.

본 발명의 바람직한 실시형태는 예하기에서로서 잉크젯 기록용 잉크의 제조방법을 이용하여 설명될 것이다. 상기 방법은 하기와 같다.

- (1) 카르복실기에 의한 산가 50~180를 갖고, 중량평균분자량이 10,000~100,000인 피막형성성 스티렌-(메타)아크릴산 공중합체 수지에 안료를 트윈 물을 이용하여 분산하여 고형 착색 화합물을 얻는다.
- (2) 물, 상기 수지를 용해하는 저비점 유기용매에 메틸에틸케톤을 주용매로, 상기 물과 메틸에틸케톤에 대하여 조용매로서 기능하는 저비점 수용성 유기용매로서 미소프로필알콜을 병용하여, 염기로서 상기 피막형성성 수지의 산기의 60 mol%당량 이하의 중화물로 중화되며, 상기 피막형성성 수지를 자기 수분산성으로 할 만한 양의 알칼리인, 건조방지제로서 글리세린을 각각 포함하고 물을 주 액체 매체로 하는 용액을 조제하여, 또한 상기(1)의 고형 착색 화합물의 침을 혼합하고, 교반에 의해 안료 현탁액을 얻는다. 보다 바람직하게는 현탁액을 고전단력에 얻을 수 있으므로, 보다 충분한 현탁상태를 얻을 수 있는 분산기인 "나노마이저(상용명)"를 사용하여, 재용질이 없도록 미립자화를 행한다.
- (3) 안료 현탁액을 교반하면서 글리세린을 포함하는 수용액을 적하하여, 안료와 피막형성성 수지로 유려되는 연유되는 성분이 실질적으로 평균입경 0.01~1 μ m 미만의 착색수지입자(착색 마이크로캡슐) 만으로 이루어진 수성 분산액을 얻는다. 이 분산액 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지성분의 함유율도 0.1~1 중량%로 한다.
- (4) 얻어진 착색수지입자 수성 분산액으로부터, 메틸에틸케톤과 미소프로필알콜을 증류 제거하여, 잉크 베이스로 한다.
- (5) 잉크 베이스에 잉크 조정용 약제를 가하여, 농도·물성을 조정한 후, 여과를 하고, 해당 착색 마이크로캡슐이 안료완산으로 0.5~20 중량%, pH 7.5~11인 잉크젯 기록용 수성 잉크로 한다. 이 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지성분의 함유율도 0.1~1 중량%로 한다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 실시예 1에 대한 제트잉크 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 2는 실시예 1에 대한 건조된 제트잉크 재분산액 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 3은 실시예 4에 대한 제트잉크 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 4는 실시예 4에 대한 건조된 제트잉크의 재분산액 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 5는 실시예 6에 대한 제트잉크 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 6은 실시예 6에 대한 건조된 제트잉크의 재분산액 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 7은 실시예 7에 대한 제트잉크 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.
- 도 8은 실시예 7에 대한 건조된 제트잉크의 분산액 중의 착색 미립자의 체적입경 도수분포도이다.

실시예

다음에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예 등에 있어서 "부"는 "중량부"를 나타낸다.

한편, 실시예 등에 있어서, 착색 미립자(착색 마이크로캡슐)의 입경은 상기리드 앤 로스컴 컴퍼니 제 마 이크로테크 입도분석계를 사용한다. 또한, 상기 착색 미립자의 체적평균입경 S2의 측정을 하는데 있어서는 어느 쪽의 경우도 명세서에서 정의한 용출 표면이 형성한 슬라이드 글래스를 사용한다.

실시예 1

카본 블랙 20 부와 스티렌-아크릴산-메타아크릴산 수지(스티렌/아크릴산/메타아크릴산 = 77/10/13; 분자량 = 50,000; 산가 160) 20부의 트윈 물 혼련물을, 물 210 부, 글리세린 35부, 트리에탄올아민 8부(산기의

50 mol% 당량), 메틸메틸케톤 90부, 이소프로필알콜 40부의 혼합용액에 넣어, 실온에서 3시간 교반하여 착색제 현탁액을 얻는다.

얻어진 현탁액에, 교반하면서 글리세린 30부와 물 210부의 혼합액을 매분 5 ml의 속도로 적하하여, 착색제 수지입자 수분산액을 얻는다. 얻어진 현탁액을 회전식 증발기를 이용하여 메틸메틸케톤과 이소프로필알콜을 제거하여, 최종의 착색제 수지입자 수분산액을 얻는다.

이 수분산물을 1mm 필터로 여과할 하여, 잉크젯 기록용 수성 잉크로 한다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.09 μ m의 평균입경을 갖고, 용집률도 없이 장기에 걸쳐 안정한 분산상태를 나타내며, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정되므로, 얻어진 인쇄물은 불리당도 없고 높은 화상도를 나타내며, 또한 내수내광성이 우수하다. 수성 잉크를 초원심분리기를 이용하여 가속도 9.8 km/s²로 3 시간 동안 원심조건하에 마이크로캡슐 입자를 침강시켜, 얻어진 침강물을 105℃의 오븐에서 140 시간 건조시켜, 피막형성성 수지와 안료만으로 한 후, 열분석장치로 수지와 안료의 비율 구하여, 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분만을 구한 결과, 0.3 중량%이었다. 실온에서 1 년간 보관후에도, 용집률이 없는 프린터의 인자는 보관안정성을 나타내고, 인쇄물의 내수내광성이 우수하였다.

비교예 1

메틸메틸케톤(피막형성성 수지를 용해하는 양용매)를 이외에는, 실시예 1의 현탁액 조성으로, 트윈 볼 혼련용의 교반을 실시예 1과 같이 행하였지만, 혼련물은 용해되지 않고 현탁액을 얻을 수 있지 않으며 잉크화할 수 있지 않다.

실시예 2 (마젠타 잉크 예1)

퀴나크리돈 안료 40부와 스티렌-아크릴산-메타아크릴산수지(스티렌/아크릴산/메타아크릴산 = 77/10/13; 분자량 = 50,000; 산가 160) 40부의 트윈 볼 혼련용 40부를, 물 250부, 글리세린 22부, 트리에탄올아민 8부(산가의 50 mol% 당량), 메틸메틸케톤 90부 및 이소프로필알콜 40부의 혼합용액에 넣어, 실온에서 3시간 교반하여 혼련물이 용해된 직후에, 용출식 분산기 "나노마이저" (나노마이저 인코퍼레이티드 제)를 이용하여 98 MPa의 압력하에 분산을 하여 착색제 현탁액을 얻는다.

얻어진 현탁액에, 교반하면서, 글리세린 22부와 물 250부의 혼합액을 매분 5 ml의 속도로 적하하여, 마젠타색 착색수지입자 수분산액을 얻었다. 얻어진 현탁액을 회전식 증발기를 이용하여 메틸메틸케톤과 이소프로필알콜을 종류 제거하여, 최종의 마젠타색 착색수지입자 수분산액을 얻었다. 이 수분산물을 1mm 필터를 이용하여 여과할 하여, 잉크젯 기록용 수성 잉크로 한다.

얻어진 수성 잉크 중의 착색수지입자는 0.12 μ m의 평균입경을 갖고, 용집률도 없이 장기에 걸쳐 안정한 분산상태를 나타내며, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정되고, 얻어진 인쇄물은 불리당도 없고, 두께감이 높은 매우 선명한 마젠타색을 나타내며, 또한 내수내광성이 우수하다. 수성 잉크를 초원심분리기를 이용하여 가속도 9.8 km/s²로 3시간 동안 원심조건하에 마이크로캡슐입자를 침강시켜, 얻어진 침강물을 105℃의 오븐에서 140시간 건조시켜, 피막형성성 수지와 안료만으로 한 후, 열분석장치로 수지와 안료의 비율 구하여, 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분만을 구한 결과, 0.3 중량%이었다. 실온에서 1년간 보관후에도, 용집률이 없는 프린터의 인자는 보관안정성을 나타내고, 인쇄물의 내수내광성이 우수하다.

실시예 3 (마젠타 잉크 예 2)

퀴나크리돈 안료 8부와 스티렌-아크릴산-메타아크릴산수지(스티렌/아크릴산/메타아크릴산 = 77/10/13; 분자량 = 50,000; 산가 160) 8부의 트윈 볼 혼련용 16부를, 물 46부, 글리세린 4부, 트리에탄올아민 1.7부(산가의 50 mol% 당량), 메틸메틸케톤 18부 및 이소프로필알콜 8부의 혼합용액에 넣어, 실온에서 3시간 교반하여 "나노마이저" (나노마이저 인코퍼레이티드 제)를 이용하여 98 MPa의 압력하에 분산을 하여 안료 현탁액을 얻는다.

얻어진 현탁액 99.7부에, 교반하면서, 글리세린 6부와 물 69부의 혼합액을 매분 5 ml의 속도로 적하하여, 마젠타색 착색수지입자 수분산액을 얻었다. 얻어진 현탁액을 회전식 증발기를 이용하여 메틸메틸케톤과 이소프로필알콜과 물 일부를 종류 제거하여, 최종의 마젠타색 착색수지입자 수분산액을 얻었다.

이 수분산물 92부에 건조방지제인 글리세린 3부, 침투제인 프로판렌글리콜프로필에테르 5부를 가하고, 잉크 중의 착색 마이크로캡슐의 안료환산으로, 농도가 2.7 중량%가 되도록 조정 교반한 후, 1mm 필터로 여과할 하여, 잉크젯 기록용수성 잉크로 한다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.15 μ m의 평균입경을 갖고, 그 pH는 8.4이었다. 수성 잉크를 초원심분리기를 이용하여 가속도 9.8 km/s²로 3시간 동안 원심조건하에 마이크로캡슐 입자를 침강시켜, 얻어진 침강물을 105℃의 오븐에서 140 시간 건조시켜, 피막형성성 수지와 안료만으로 한 후, 열분석장치로 수지와 안료의 비율 구하여, 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분만을 구한 결과, 0.4 중량%이었다.

이 잉크는 실온에서 1년간 보관후에도 용집률도 없고 안정한 분산상태를 나타내며, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정되고, 얻어진 인쇄물은 불리당도 없고 선명한 마젠타색(인쇄농도 : 1.30)을 나타내며, 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24 시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.30으로서 인쇄전과 전혀 변화하지 않았다.

실시예 4 (마젠타 잉크 예 3)

실시예 3의 잉크 100부에 부탄올의 프로판렌옥사이드 부가중합체(프로판렌옥사이드 평균부가 mol 수 17.7)를 0.1 부가하고 충분히 교반하여 잉크를 얻었다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.15 μ m의 평균입경을 갖고, 그 pH는 8.4이었다. 실시예 3과 동일

한 방법으로 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분을 구한 결과, 0.4 중량%이었다.

이 잉크는 실온에서 1 년간 보관후에도 용집됨도 없고 안정한 분산상태를 나타내고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 실시예 3 보다도 더욱 안정하고, 얻어진 인쇄물은 볼리딩도 없고 선명한 마젠타 색(인쇄농도 1.30)을 나타내며, 또한 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.30으로 인쇄전과 전혀 변화가 없었다.

실시예 5 (마젠타 잉크 예 4)

실시예 4의 잉크 100부에 에틸렌글리콜헥사메타르 1부 가하고 충분히 교반하여 잉크를 얻었다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.15 μ m의 평균입경을 갖고, 그 pH는 8.40이었다. 실시예 3과 동일한 방법으로 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분을 구한 결과, 0.6 중량%이었다.

이 잉크는 실온에서 1 년간 보관후에도 용집됨도 없는 안정한 분산상태를 나타내고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 실시예 4 보다도 더욱 안정하고, 기록지에서의 인쇄직후의 건조는 실시예 3 및 4 와 비교하여 현저하게 빠르고 순간적이었다. 얻어진 인쇄물은 적절한 볼리딩을 나타내며, 실시예 3 및 4 와 비교하여 솔리드 인쇄부가 때론때론하게 우수하고, 선명한 마젠타색(인쇄농도 1.35)을 나타내며, 또한 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24 시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.35로 인쇄전과 전혀 변화가 없었다.

실시예 6 (시안 잉크 예)

실시예 3의 안료 대신에, C. I. 피그먼트 블루 15:4를 사용하여 시안색 착색수지입자 수분산액을 얻었다.

이 수분산물 92부에 건조방지제인 글리세린 3부, 첨두제인 프로필렌글리콜프로필에테르 5부를 가하여, 잉크 중의 착색 마이크로캡슐의 안료환산으로, 농도가 2.5 중량%가 되도록 조정·교반한 후, 1 μ m 필터로 여과를 하여 잉크젯 기록용 수성 잉크로 한다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.17 μ m의 평균입경을 갖고, 그 pH는 8.60이었다. 실시예 3과 동일한 방법으로 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분을 구한 결과, 0.2 중량% 이었다.

이 잉크는 실온에서 1 년간 보관후에도 용집됨도 없는 안정한 분산상태를 나타내고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정하고, 얻어진 인쇄물은 볼리딩이 없고 선명한 시안색(인쇄농도 1.30)을 나타내며, 또한 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24 시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.30으로 인쇄전과 전혀 변화가 없었다.

얻어진 잉크는 글래스 용기로 실온에서 1년간 방치하더라도 분산성이 양호하고 용집물의 발생도 없고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용하여 분사시험을 한 결과, 노즐 막힘도 없고 안정한 분사가 가능하고 얻어진 보통지 인쇄물은 선명하고 내수성도 우수하였다.

실시예 7 (옐로우 잉크 예)

실시예 3의 안료 대신에, C. I. 피그먼트 옐로우 151를 사용하여 동일하게 옐로우색 착색수지입자 수분산액을 얻었다.

이 수분산물 92부에 건조방지제인 글리세린 3부, 첨두제인 프로필렌글리콜프로필에테르 5부를 가하고, 잉크 중의 착색 마이크로캡슐의 안료환산으로, 농도가 3.3 중량%가 되도록 조정·교반한 후, 1 μ m 필터로 여과를 하여, 잉크젯 기록용 수성 잉크로 하였다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.18 μ m의 평균입경을 갖고, 그 pH는 8.40이었다. 실시예 3과 동일한 방법으로 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분을 구한 결과, 0.5 중량%이었다.

이 잉크는 실온에서 1 년간 보관후에도 용집됨도 없는 안정한 분산상태를 나타내고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정하고, 얻어진 인쇄물은 볼리딩도 없고 선명한 황색(인쇄농도 1.17)을 나타내며, 또한 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.17로 인쇄전과 전혀 변화가 없었다.

얻어진 잉크는 글래스 용기로 실온에서 1년간 방치하더라도 분산성이 양호하고 용집물의 발생도 없고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용하여 분사시험을 한 결과, 노즐 막힘도 없고 안정한 분사가 가능하며, 얻어진 보통지 인쇄물은 선명하고 내수성도 우수하였다.

실시예 8 (흑색 잉크 예)

실시예 3의 안료 대신에, 카본 블랙을 사용하여 동일하게 흑색 착색수지입자수분산액을 얻었다.

이 수분산물 92부에 건조방지제인 글리세린 3부, 첨두제인 프로필렌글리콜프로필에테르 5부를 가하고, 잉크 중의 착색 마이크로캡슐의 안료환산으로, 농도가 3.7 중량%가 되도록 조정·교반한 후, 1 μ m 필터로 여과를 하여, 잉크젯 기록용 수성 잉크로 하였다.

얻어진 수성 잉크 중의 마이크로캡슐은 0.09 μ m의 평균입경을 갖고 그 pH는 8.50이었다. 실시예 3과 동일한 방법으로 잉크 중에 용해되어 있는 피막형성성 수지분을 구한 결과, 0.6 중량%이었다.

이 잉크는 실온에서 1 년간 보관후에도 용집됨도 없고 안정한 분산상태를 나타내고, 피에조식 잉크젯 프린터를 이용한 인자는 안정하고, 얻어진 인쇄물은 볼리딩도 없고 순흑에 가까운 흑색(인쇄농도 1.32)을 나타내며, 또한 인쇄 직후의 기록지를 정제수에 24시간 침지한 후의 인쇄농도는 1.35로 인쇄전과 비교하여 오히려 농도가 증가하였다.

한편, 각 실시예 및 비교예에 있어서, 조제 직후의 잉크 중의 착색 미립자의 체적평균입경, "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자의 체적평균입경 증가율", 체적입경의 표준편차(sd)를 하기에 정리하여 나타낸다.

또한 상기 실시예의 각 잉크는 어느 것이나 조제 직후의 것과, 조제 직후의 것을 용기에 충전하고 기밀하게 마개하여 실온에서 1년간 방치하더라도, 체적평균입경의 변화는 무시할 정도이다.

[표 1]

	조제직후의 잉크		건조잉크의 재분산액		체적평균입경증가율 [(S2/S1)-1] × 100 (%)
	체적평균입경S1 (μ m)	체적입경표준 편차(sd1)	체적평균입경S2 (μ m)	체적입경표준 편차(sd2)	
실시예 1	0.09	0.03	0.10	0.05	11
실시예 2	0.12	0.04	0.14	0.06	17
실시예 3	0.15	0.05	0.18	0.09	20
실시예 4	0.15	0.05	0.20	0.09	33
실시예 5	0.15	0.06	0.20	0.10	33
실시예 6	0.17	0.07	0.18	0.06	6
실시예 7	0.18	0.08	0.21	0.10	17
실시예 8	0.09	0.02	0.08	0.03	0

산안정성증가능력

본 발명의 착색수지입자 수분산액 제조방법에 의해 얻어지는 착색수지입자 수분산액 중의 착색수지입자는 미립자 입경으로, 매우 분산안정성이 우수하고, 예컨대 잉크젯 기록용 수성 잉크에 적용하면, 인쇄품질·내수성·내광성이 우수한 수지분산형 수성 잉크의 특징을 행하는 일없이, 분산안정성이 우수하고, 또한 노출입도 없고, 안정한 잉크젯 분사특성을 가능하게 한다.

본 발명의 착색 마이크로캡슐 분산형 수성 제트잉크는 잉크 중에 용해하는 피막형성성 수지성분을 2 중량% 이하가 되도록 하였기 때문에, 결과적으로, 건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자의 체적평균입경 증가율이 50% 이하가 되어, 시간 경과에 따른 분산안정성이 우수하고, 또한 분사특성, 피기록체로의 화상 고착성도 뛰어난 점에서 각별히 현저한 기술적 효과를 나타낸다.

따라서, 잉크젯 기록에 있어서 예컨대 인쇄품질·내수성·내광성이 뛰어난 수지분산형 수성 잉크의 특징을 행하는 일없이, 분산안정성이 뛰어나고, 또한 노출 막힘도 없고, 안정한 잉크젯 분사특성을 가능하게 한다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되어 이루어진 착색 미립자(d)가 수성 매체 중에 분산하여 이루어진 제트잉크에 있어서, (1) 상기 착색 미립자(d)가 그 표면에 사차 카르복실기를 갖고, 0.5 μ m 이하의 체적평균입경을 가지며, (2) "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자(d)의 체적평균입경 증가율"이 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 수성 매체중에 용해된 피막형성성 수지(b)의 양이 잉크 중량에 대하여 2%이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크.

청구항 3

제 1 항에 있어서, "건조 잉크의 재분산액 중의 착색 미립자의 입경 도수분포"에 있어서의 표준편차값이 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 제트잉크.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)가 50~180의 산가량 갖고, 그 일부 또는 전부가 유기아민 화합물로 사차 암모늄염으로 되는 것을 특징으로 하는 제트잉크.

청구항 5

(1) (i) 안료와 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)를 혼련하여 이루어진 착색 화합물(v), (ii) 물과, 피막형성성 수지(b)를 용해할 수 있는 유기용매(e)로 이루어진 수성매체(w), 및 (iii) 염기성 화합물(c)을 균일하게 혼합하는 단계,

(2) 안료 미립자(a)가 카르복실기를 갖는 피막형성성 수지(b)로 피복되고, 그 피복표면에 사차 카르복실기를 갖는 착색 미립자(d)가 수성 매체(w)에 분산하여 이루어진 착색 미립자의 분산액(x)을 제조하는 단계, 및

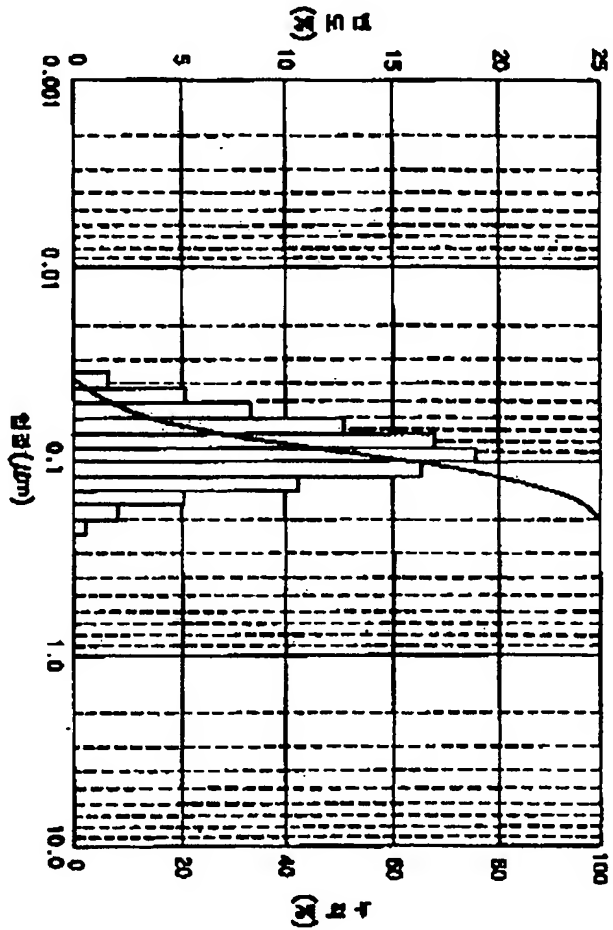
(3) 분산액(x)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제트잉크용 착색 미립자 분산액의 제조방법.

청구항 6

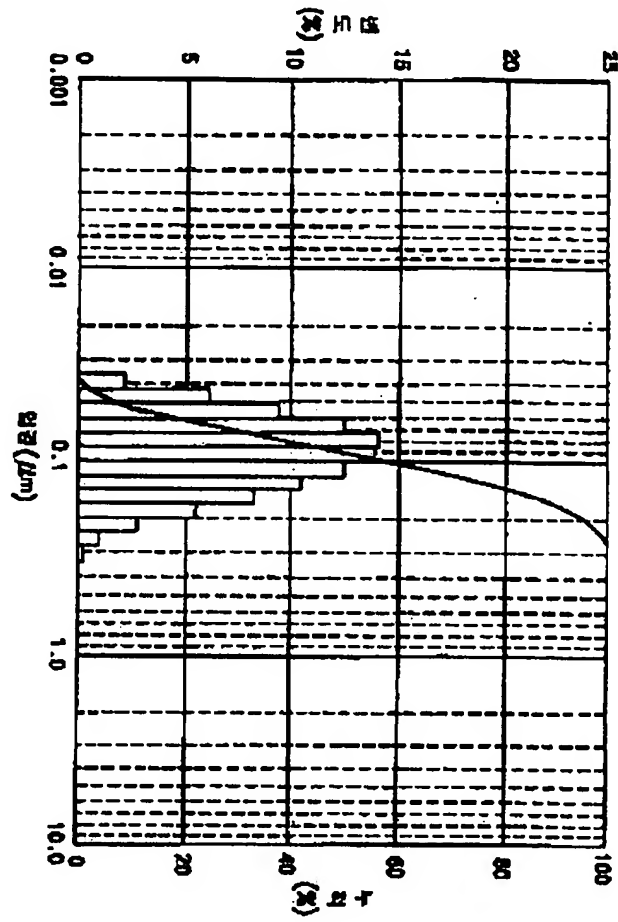
제 5 항에 있어서, 석색 미립자의 분산액(X)에 피락형성성 수지(b)의 반응매를 가함으로써, 석색 미립자의 분산액(X)의 수성 매체 중에 용해된 피락형성성 수지(b)를 석색 미립자(d)의 표면에 석출시켜, 이어서 분산액(X)으로부터 유기용매(e)를 제거하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

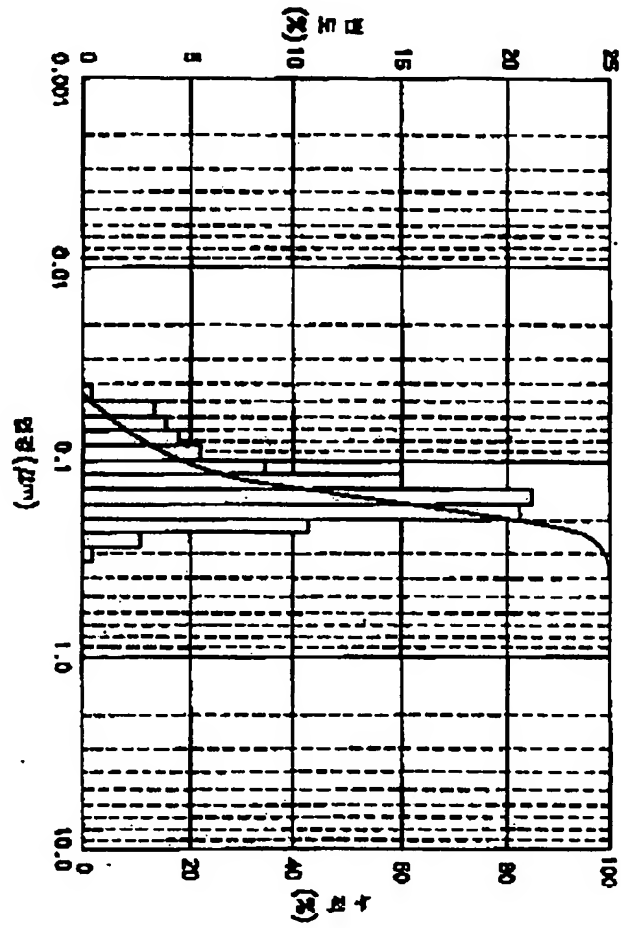
도면1



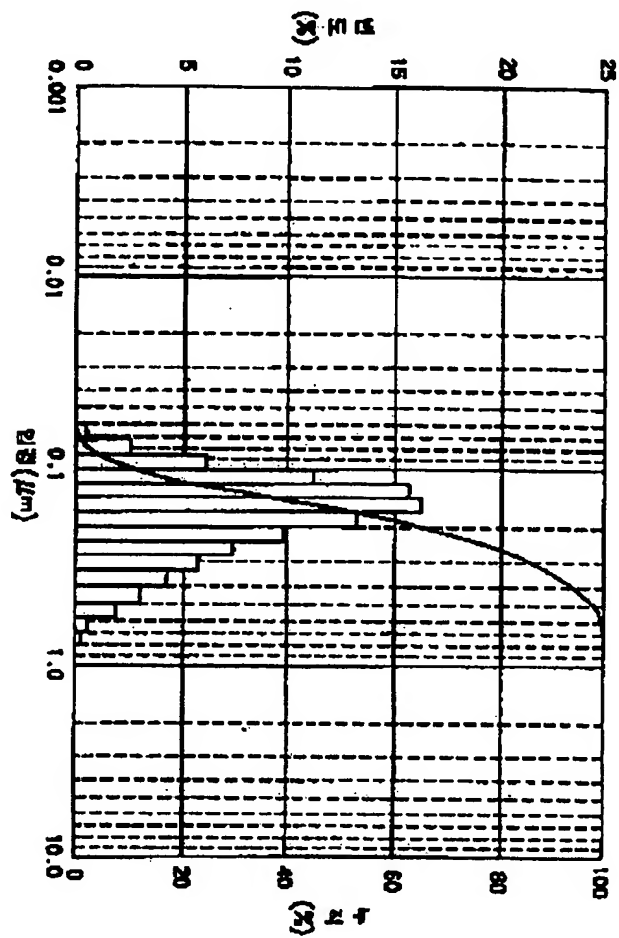
502



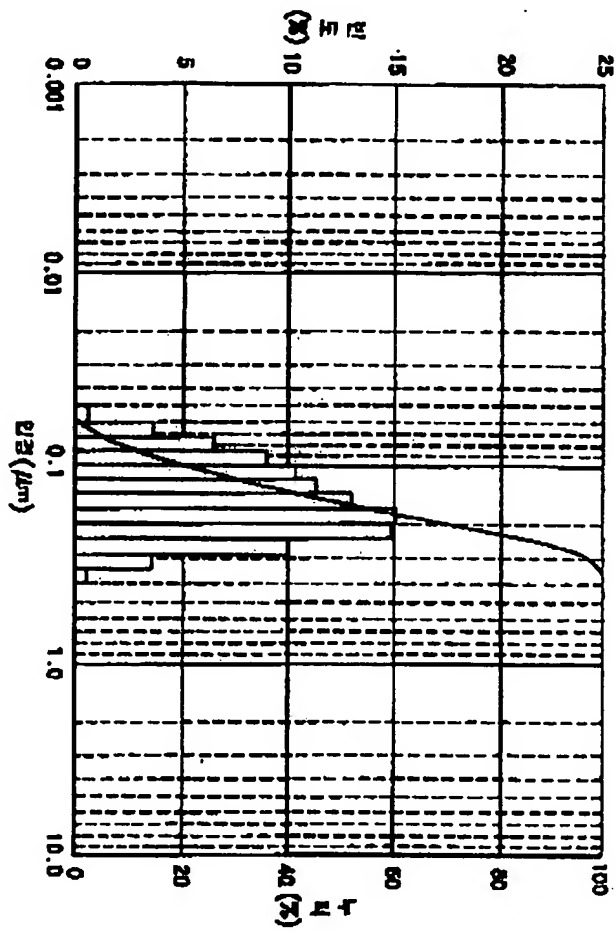
5D3



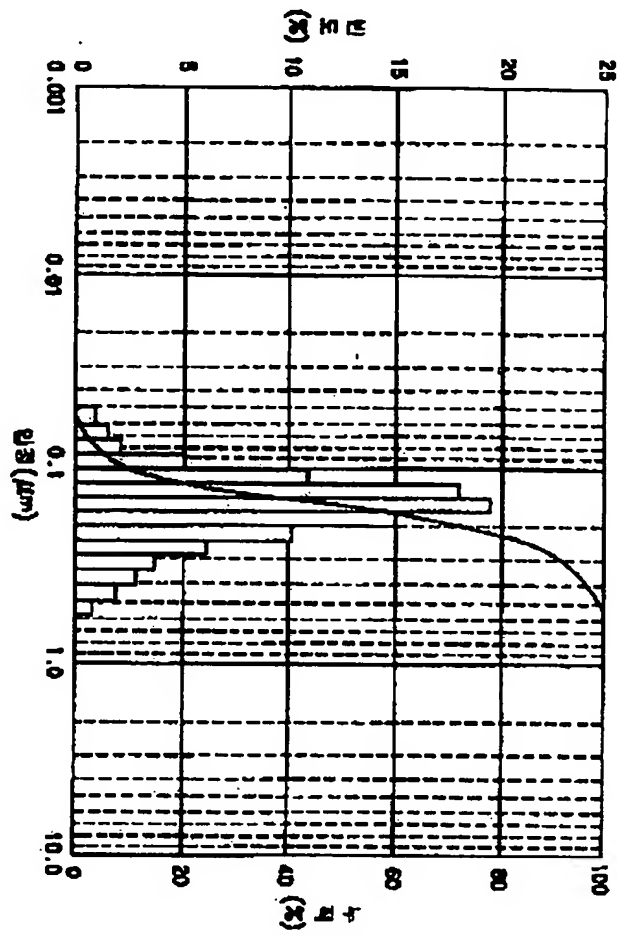
504



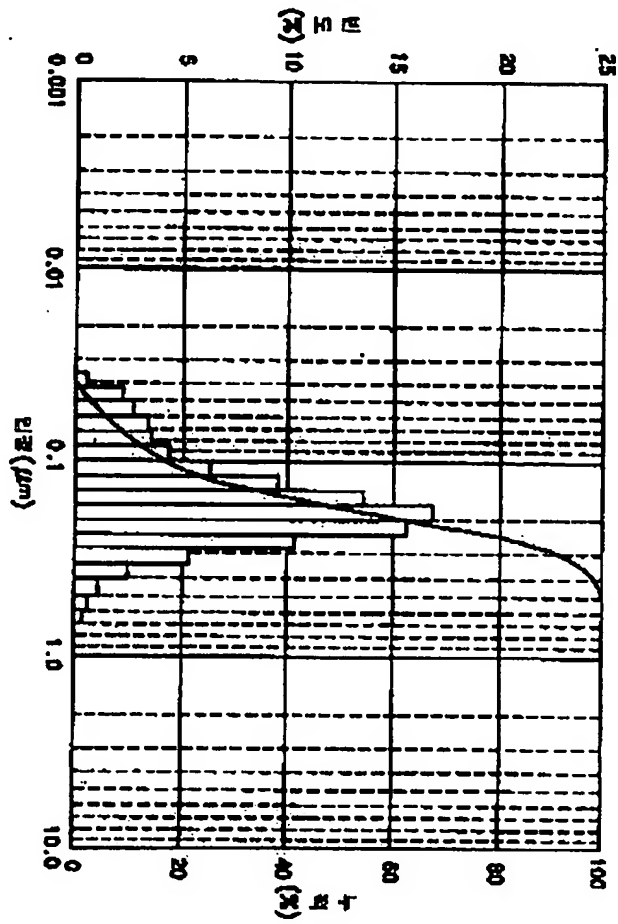
585



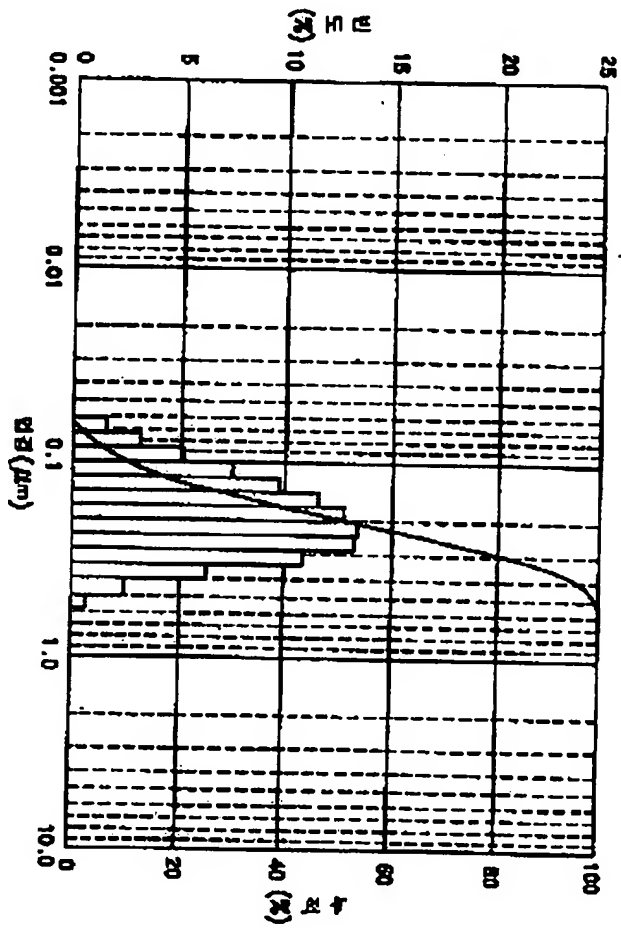
5220



587



528



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.